

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la descomposición catalítica del metilciclohexano
sobre zeolitas YNa que contienen elementos de transición**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ruby Cid Araneda

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS T1



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322360221

660

cid

**ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION
CATALITICA DEL
METILCICLOHEXANO SOBRE
ZEOLITAS YNa QUE CONTIENEN
ELEMENTOS DE TRANSICION**

624023991

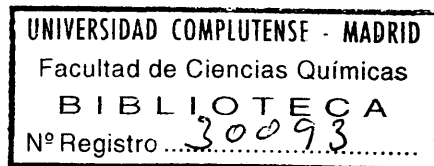
635919917

T E S I S

Para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

por

RUBY CID ARANEDA



Madrid, Mayo de 1974

A Hubert y nuestros hijos: Sigrid, Ronald y Karen.

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Cinética del Departamento de Catálisis del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr. Antonio López Agudo, a quien agradezco sinceramente sus consejos y constante orientación.

Deseo también dar las gracias al Prof. Dr. Juan F. García de la Banda, Jefe del Departamento de Catálisis, y al Prof. Dr. Gojko Kremenić, Jefe de la Sección de Cinética, por todas las facilidades brindadas.

Agradezco al Dr. Javier Soria Ruiz, Investigador Científico del Departamento de Catálisis, la realización de los espectros infrarrojos utilizados en esta Memoria, y a la Srta. Maria Teresa Puerta Fernández, la mecanografía de la misma.

Finalmente, quiero que conste mi agradecimiento a las Autoridades Académicas de la Universidad de Concepción, Chile, por el apoyo moral y económico sostenido durante la realización de este trabajo.

INDICE

	<u>pág</u>
I. - <u>INTRODUCCION</u>	1
I. 1. - REFORMADO CATALITICO Y CATALIZADORES BIFUNCIONALES.....	1
I. 2. - ZEOLITAS SINTETICAS Y SUS PROPIEDADES CA- TALITICAS.....	7
I. 3. - ZEOLITAS COMO CATALIZADORES BIFUNCIONALES	12
I. 4. - PLANTEAMIENTO DEL PRESENTE TRABAJO	16
II. - <u>TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	19
II. 1. - DESCRIPCION DEL APARATO.....	19
II. 1. a. - <u>Sistema de alimentación de reactantes</u>	20
II. 1. b. - <u>Sistema purificador y regulador de entrada de</u> <u>gases</u>	21
II. 1. c. - <u>Evaporador y precalentador</u>	22
II. 1. d. - <u>Reactor y horno de calefacción</u>	23
II. 1. e. - <u>Dispositivo de condensación y recogida de</u> <u>productos</u>	26
II. 1. f. - <u>Sistema de control y medida de temperatura</u>	27

	<u>pág</u>
III. 1. b. - <u>Medidas sobre las zeolitas activadas con H₂</u>	59
III. 1. c. - <u>Medidas sobre las zeolitas activadas con N₂</u>	68
III. 1. d. - <u>Otras medidas de actividad</u>	76
III. 2. - ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS ZEOLITAS	
YNaPt Y YNaNi(22)R.....	79
III. 2. a. - <u>Efecto de la temperatura de reacción</u>	79
III. 2. b. - <u>Efecto del tiempo de contacto</u>	85
III. 3. - DETERMINACION DE ACIDEZ POR ESPECTROS-	
COPIA DE INFRARROJO.....	89
III. 4. - ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE DESHI-	
DROGENACION.....	90
III. 4. a. - <u>Ensayos de difusión</u>	91
III. 4. b. - <u>Efecto de la presión de hidrógeno sobre la ac-</u>	
<u>tividad</u>	94
III. 4. c. - <u>Efecto de la presión parcial de metilciclohe-</u>	
<u>xano sobre la velocidad de reacción</u>	99
III. 4. d. - <u>Efecto de los productos de reacción sobre la</u>	
<u>velocidad de reacción</u>	104
IV. - <u>CALCULOS Y DISCUSION DE RESULTADOS</u>	108
IV. 1. - CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS.....	109

	<u>pág.</u>
IV. 2. - ACIDEZ SUPERFICIAL DE LAS ZEOLITAS	120
IV. 2. a. - <u>Acidez de las zeolitas activadas con N₂</u>	122
IV. 2. b. - <u>Variación de los espectros con la temperatura</u> <u>de desgasificación.....</u>	124
IV. 2. c. - <u>Acidez de las zeolitas activadas con H₂</u>	126
IV. 3. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	129
IV. 3. a. - <u>Actividad y selectividad de las zeolitas ac-</u> <u>tivadas con H₂</u>	131
IV. 3. b. - <u>Actividad y selectividad de las zeolitas ac-</u> <u>tivadas con N₂</u>	142
IV. 4. - ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS ZEOLITAS YNaPt Y YNaNi(22)R.....	154
IV. 4. a. - <u>Efecto de la temperatura de reacción..</u>	155
IV. 4. b. - <u>Efecto del tiempo de contacto.....</u>	159
IV. 5. - ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE DESHI- DROGENACION.....	165
IV. 5. a. - <u>Consideraciones previas.....</u>	165
IV. 5. b. - <u>Planteamiento de los mecanismos y sus ecua-</u> <u>ciones cinéticas correspondientes.....</u>	167

	<u>pág.</u>
IV. 5. c. - <u>Obtención de la ecuación de velocidad y</u> <u>mecanismo más probable</u>	174
IV. 5. d. - <u>Cálculo de los parámetros de la ecuación</u> <u>de velocidad</u>	179
IV. 5. e. - <u>Mecanismo de la reacción</u>	185
<u>Coeficiente de temperatura</u>	188
V. - <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	191
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	197

I. - INTRODUCCION

I. - INTRODUCCION

I. 1. - REFORMADO CATALITICO Y CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

Uno de los procesos químicos más importantes de aplicación de la catálisis heterogenea es, quizá, el reformado catalítico de naftas, que se utiliza principalmente para elevar el número de octano de las gasolinas.

Este proceso se comenzó a aplicar por primera vez sobre un catalizador de molibdeno-alúmina en el año 1940 (1). Desde entonces, debido al enorme desarrollo de la industria del automovil, su importancia ha aumentado continuamente, de tal modo que en la actualidad la capacidad mundial de reformado catalítico se estima que alcanza ya la cifra de $6,8 \times 10^6$ barriles por día (2). Cabe esperar, además, que en el futuro este crecimiento ha de ser mucho más rápido, pues se piensa que en los próximos años se producirá una gran demanda de gasolina que no contenga compuestos de plomo, o los contenga en pequeña cantidad, y que al mismo tiempo se exigirá que esa gasolina posea un alto índice de octano. Todo ello como consecuencia de las medidas contra la contaminación at-

mosférica que los gobiernos de muchos países comienzan a adoptar.

Ante una posible generalización en el uso de los convertidores catalíticos, como solución al problema de la contaminación producida por los vehículos de motor, es necesario, por tanto, prever la modificación de la composición de las gasolinas, y de forma tal que se mantengan sus características antidetonantes sin la adición de plomo tetraetilo. Estas modificaciones de la gasolina consistirán, fundamentalmente, en un aumento del contenido en los hidrocarburos de mayor número de octano, como, por ejemplo, las isoparafinas y los aromáticos. Lo que significa que en los procesos de refino de las gasolinas se tenderá a transformar gran parte de las parafinas normales en ramificadas, mediante reacciones de isomerización, y los compuestos nafténicos en aromáticos por reacciones de deshidrogenación.

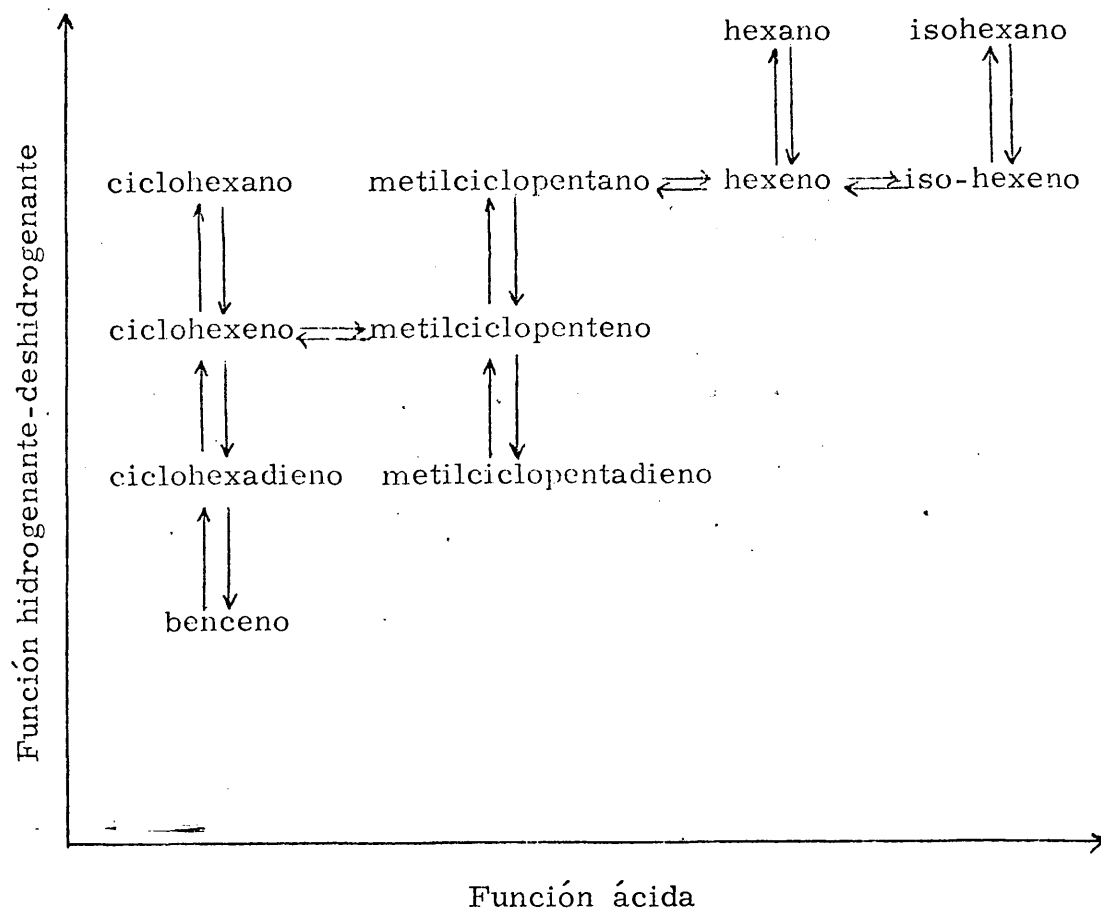
Por otro lado, como ya es sabido, de todas estas reacciones la principal es la deshidrogenación, pues la formación de aromáticos a partir de nafténicos contribuye enormemente a la elevación del índice de octano, y también porque la deshidrogenación de parafinas y ciertas cicloparafinas a las correspondientes olefinas, provee de los intermediarios necesarios para las demás

reacciones que intervienen en el proceso global de reformado, tales como las de isomerización, ciclización o hidrocrqueo.

Todo este conjunto de reacciones que tienen lugar en el proceso de reformado, y que inicialmente se llevaban a cabo sobre óxidos metálicos, se realizan actualmente sobre los denominados catalizadores bifuncionales, llamados así porque catalizan simultáneamente las reacciones de deshidrogenación y de isomerización de hidrocarburos saturados. Estos catalizadores constan de un componente hidrogenante-deshidrogenante, como por ejemplo, platino, níquel o paladio, disperso sobre un componente ácido, tal como sílice-alúmina o alúmina halogenada, y cuyo papel es promover las reacciones de isomerización, así como también las de hidrocrqueo a través de la formación de iones carbonio.

El desarrollo de estos catalizadores bifuncionales se llevó a cabo en la década 1950-1960, tras una intensa investigación con diferentes catalizadores, simulando las condiciones de operación del proceso de reformado, y empleando como alimentación tanto hidrocarburos puros como mezclas de ellos. Los primeros datos sobre su doble función los presentaron HAENSEL y DONALDSON (3), mostrando que un catalizador que contenía platino era capaz de

isomerizar y deshidrogenar hidrocarburos saturados. Poco tiempo después, MILLS y col. (4) introducían el concepto de funciones catalíticas separadas, y ofrecían una descripción más detallada de los esquemas de reacción. Estos autores probaron separadamente las propiedades catalíticas de dos catalizadores en el que cada uno de ellos sólo presentaba una de las dos funciones catalíticas, la deshidrogenante o la ácida y compararon los resultados con los de otro que presentaba conjuntamente ambas funciones. Todos estos estudios pusieron de manifiesto el papel que desempeña cada componente del catalizador bifuncional en la transformación de los reactantes, y sirvieron de base para que MILLS y col. propusieran un mecanismo general de acción de estos catalizadores, que generalmente aún sigue siendo aceptado. En el ejemplo siguiente se esquematiza el mecanismo propuesto para el caso del reformado de hidrocarburos C_6 :



Así, sobre la base de este esquema, vemos que todos los pasos de reacciones verticales tienen lugar sobre los centros hidrogenantes-deshidrogenantes del catalizador, y los pasos horizontales sobre los centros ácidos.

También se demostró la acción independiente

de ambas funciones y el mecanismo para la transferencia de intermediarios entre los dos tipos de centros. Esto se hizo preparando catalizadores bifuncionales por mezcla mecánica de catalizadores que contenían uno de los dos tipos de centros. De este modo se vió que este mecanismo de utilización de las dos funciones se cumple perfectamente en las reacciones de isomerización (5) y en las de deshidroisomerización (6), pero no así en las de deshidrociclización (7).

Es también conocido que en los catalizadores bifuncionales debe existir un balance adecuado entre la actividad de ambos componentes, pues la distribución de productos y, por tanto, la selectividad del catalizador, dependerá de ese balance, e igualmente afectará a la estabilidad y desactivación del catalizador. De aquí la razón por la que en los últimos años se hayan estudiado tan to las propiedades físicas, químicas y catalíticas de estos catalizado res, particularmente el sistema platino-silice-alúmina, con el fin de determinar todos aquellos factores que afectan a una u otra función, y que al mismo tiempo han servido de base para el desarrollo de los catalizadores de platino industriales que se utilizan actualmente en los procesos de reformado.

En una de las últimas revisiones de reformado de naftas, efectuada en el año 1971 (8), se menciona que los nuevos catalizadores bifuncionales comerciales están basados en mezclas de platino y renio sobre un soporte de alúmina halogenada. En esta revisión se observa, pues, que ha existido una evolución en el componente hidrogenante-deshidrogenante de los catalizadores bifuncionales, sin embargo no se menciona nada explícitamente sobre innovaciones en el componente ácido, cuando, por otra parte, en los últimos años han surgido nuevos compuestos, llamados zeolitas sintéticas o tamices moleculares, que poseen propiedades catalíticas y que desde el punto de vista químico son muy parecidos a los catalizadores ácidos de silice-alúmina.

I. 2. - ZEOLITAS SINTETICAS Y SUS PROPIEDADES CATALITICAS

Los tamices moleculares o zeolitas sintéticas son compuestos químicos que se obtienen con composiciones variables, y que pertenecen a la gran familia de alúmino-silicatos cristalinos naturales denominados zeolitas. Algunos de los tamices mole

culares que se han sintetizado tienen homólogos en la naturaleza, pero otros no. Sus estructuras son complejas y diferentes de unos a otros, y se forman al coordinarse tridimensionalmente tetraedros de SiO_4 y AlO_4 que comparten sus átomos de oxígeno. La forma en que se coordinan estos tetraedros determina diversos sistemas porosos formados por una red bi o tridimensional de cavidades de diferente tamaño, enlazadas entre sí por canales o aberturas con dimensiones características para cada tipo.

Muchos de estos compuestos se conocen bastante bien y sus estructuras han sido ampliamente descritas en muchos trabajos (9, 10, 11), así como también sus propiedades generales y aplicaciones (12, 13), por tanto no es necesario que su descripción se repita aquí nuevamente, aunque sí deseamos señalar que son compuestos de gran área superficial, que exhiben alta capacidad de adsorción y separación de compuestos, y que poseen propiedades de intercambio iónico.

Todo esto, y otras características excepcionales derivadas de su estructura cristalina, motivó el que algunos investigadores comenzaran a estudiar sus propiedades catalíticas. Al

cabo de unos años los resultados obtenidos demostraron que los tamices moleculares, principalmente los del tipo A, X, Y y mordenita, eran capaces de catalizar muchas reacciones orgánicas (10, 11, 14), en especial las de craqueo e hidro craqueo.

Las posibilidades tan amplias que abren las zeolitas sintéticas a la preparación de catalizadores, aprovechando sus propiedades de intercambio iónico, ha sido una de las razones por las cuales han sido muy utilizadas en estudios catalíticos. Pues mediante la utilización de esta propiedad se dispone de un parámetro sumamente importante para producir variaciones en sus propiedades de adsorción y en su acidez, y, en consecuencia, en su actividad catalítica.

Intensa investigación, realizada en la última década, sobre diversas zeolitas, ha demostrado que su actividad catalítica para reacciones tales como el craqueo, la isomerización y alquilación de hidrocarburos, y la deshidratación de alcoholes, depende en cierta manera del grado de intercambio o sustitución de los iones sodio por iones polivalentes (por ej. Ca^{+2} , La^{+3} , etc.) o por iones NH_4^+ . Por otra parte, la preferencia que muestran los cationes por localizarse en ciertas cavidades de las zeolitas deter

mina cambios en la superficie interna de estas cavidades, y es función de la carga, estructura electrónica y coordinación de cada catión. Todo ésto ha hecho que las zeolitas tengan, aparte de un interés práctico de aplicación industrial, otro eminentemente académico o de tipo fundamental, pues son materiales que, en contraste a los óxidos metálicos, presentan sus superficies mejor definidas, con la mayoría de los cationes accesibles a los reactantes, y sin las complejidades internas de los óxidos. Además, las zeolitas son susceptibles de modificaciones, (naturaleza del catión, grado de intercambio, acidez, etc.), que en cierto modo son controlables, con lo que cabe la posibilidad de inducir o promover más fácilmente una determinada selectividad.

Desde el punto de vista de la Catálisis las zeolitas que mayor interés presentan son aquellas que poseen poros grandes, particularmente las del tipo X e Y. Estas zeolitas, cuando sus iones sodio originales se intercambian por cationes bi o trivalentes, o por iones hidrógeno, presentan gran actividad y selectividad catalítica para los procesos de craqueo o hidro craqueo. Estas, y otras ventajas operacionales derivadas de su uso, hicieron que rápidamente fuesen comercializadas para estos procesos, y que comenzasen a utilizarse en escala industrial, revolucionando la tecnología del craqueo catalítico. El

éxito alcanzado por las zeolitas en este proceso se pone de manifiesto, por ejemplo, citando que ya en 1968 se estimaba que en E. E. U. U. más del 90% de los catalizadores de craqueo que se empleaban se basaban en zeolitas sintéticas (15). En muy pocos años estos nuevos catalizadores, han ido sustituyendo progresivamente a los convencionales de sílice-alúmina.

La intensa investigación llevada a cabo sobre las zeolitas sintéticas en general, ha dado lugar a que diferentes formas de éstas, convenientemente modificadas, se usen en importantes procesos comerciales. Junto a los procesos de craqueo e hidro~~craqueo~~ ya mencionados, es de destacar el denominado Selectoforming (16), que permite hidro~~craquear~~ selectivamente parafinas normales en mezclas que contienen isoparafinas e hidrocarburos aromáticos. Este proceso se basa en el papel tamizador que ejercen algunos tipos de zeolitas que tienen poros de pequeño diámetro.

Otro proceso importante es el Hysomer (17, 18, 19), que se usa para obtener gasolinas de alta calidad, mediante la hidroisomerización de las fracciones de pentano y hexano. Pero son muchos los procesos que podrían citarse para mostrar la importancia de las zeolitas como catalizadores en la industria de refino y moderna pe-

troquímica, ya que la lista de procesos se incrementa continuamente, y, además, la síntesis de nuevas zeolitas es un campo que abre perspectivas insospechadas.

I. 3. - ZEOLITAS COMO CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Las zeolitas en las que se deposita un metal, siguiendo el procedimiento de intercambiar sus iones por los del metal deseado y reducirlos posteriormente, se pueden considerar también como catalizadores bifuncionales, semejantes a los convencionales obtenidos por métodos clásicos de impregnación. Y por lo general, su comportamiento para las reacciones que requieren un mecanismo bifuncional, se ajusta al modelo anteriormente descrito. Estos sistemas metal-zeolita presentan, sin embargo, el interés adicional de que el metal se encuentra finamente disperso sobre la zeolita, y también el que las propiedades ácidas de esta zeolita pueden ser modificadas por los cationes intercambiados. Otra ventaja que cabe señalar es la de no precisar la adición de halógenos, por lo que no dan lugar a los problemas de corrosión de materiales que se presentan con los catalizadores clásicos de Pt-alúmina halogenada.

Catalizadores de este tipo, basados en zeolitas, fueron utilizados por RABO y col. (20) para estudiar la isomerización de parafinas. Sus resultados mostraron que el platino o el paladio soportado sobre zeolitas X o Y catalizaban la reacción de isomerización de pentano o hexano, dependiendo su actividad del catión intercambiado o de la presencia de iones hidrógeno. Estudios posteriores, sobre diferentes tipos de tamices moleculares conteniendo diversos cationes y metales, han confirmado que las zeolitas son muy activas y selectivas para la isomerización de parafinas (21, 22, 23).

La mayoría de estos trabajos con zeolitas conteniendo metales han tratado fundamentalmente de las reacciones de isomerización, y son relativamente escasos si se comparan con los realizados sobre zeolitas intercambiadas monofuncionales. Después de los estudios de RABO y col. (20, 21) se ha prestado poca atención a estos catalizadores bifuncionales, excepto los trabajos de LEWIS (24) y BROOK y CHRISTOPHER (25), quienes, estudiaron el grado de dispersión del metal en zeolitas conteniendo platino y níquel, respectivamente, por medio de técnicas de difracción de rayos X, de espectrometría de absorción de rayos X o quimisorción de gases. Ha sido después, muy recientemente, tal vez en los tres o cuatro últimos años, cuando se ha desperu

tado un mayor interés por el estudio de las propiedades catalíticas de las zeolitas intercambiadas con elementos de transición, tanto en forma catiónica como reducida, al mismo tiempo que se ha estudiado bás tante lo relacionado con la dispersión del metal.

Este último tema, en especial, es el que ha atraído mayor atención, pues las conclusiones de RABO y col. (20), en el sentido de que el platino se encontraba disperso en forma atómica, pa recían dudosas después de la evidencia experimental presentada por LEWIS (24) y BOUDART (26). Por otro lado, estudios sobre zeolitas conteniendo níquel metal mostraron que el metal no se encontraba disperso en forma atómica, y que, además, éste se difundía desde los po ros de la zeolita hacia la superficie externa (25, 27).

Estudios más recientes (28, 29) demuestran la influencia que posee el tratamiento de reducción sobre el grado de dis persión del platino depositado en las zeolitas y, por consiguiente, sobre la actividad catalítica. Análogamente, los trabajos de PENCHEV y col. (30) y RICHARDSON (31) sobre zeolitas con metales de transición ponen de manifiesto que sus propiedades polifuncionales dependen de la estructura y propiedades químicas de la zeolita, y del estado en que se encuentra el metal depositado.

Se observa, sin embargo, que en la mayoría de los trabajos realizados sobre zeolitas con metales se ha puesto mayor énfasis en el estudio del estado del metal que en las reacciones ensayadas. La conducta de estos catalizadores bifuncionales para las reacciones de deshidrogenación-isomerización de hidrocarburos, particularmente los nafténicos, apenas ha sido examinada, al menos en la literatura científica disponible. Así, en los trabajos (30) y (32) se presentan algunos datos sobre la deshidrogenación de ciclohexano, pero la información sobre la reacción es muy limitada, pues, el objetivo principal de estos estudios era mostrar la influencia del grado de dispersión del metal sobre la actividad.

Por otra parte, según la bibliografía examinada, al parecer no son muchos los estudios cinéticos realizados sobre este tipo de catalizadores bifuncionales. Ha sido después de iniciado el trabajo que se presenta en esta Memoria, cuando han aparecido unas publicaciones orientadas en este sentido. Así, en una de ellas se estudia la cinética de la isomerización de hexano sobre una mordenita de hidrógeno conteniendo platino (33); en otra se hace un estudio cinético de la hidrosomerización de ciclohexano sobre una mordenita de hidrógeno con paladio (34); y en una tercera se estudia también la deshidrogenación-iso

merización de ciclohexano sobre un catalizador de alúmina mordenita-platino (35).

Junto a este interés científico, debemos también subrayar la posible utilización de las zeolitas como componente ácido de los catalizadores bifuncionales de reformado, pues es conocida la mayor resistencia de las zeolitas a los envenenamientos por compuestos de azufre, así como a los de nitrógeno (36). Aunque por ahora no se tienen referencias de que haya algún proceso comercial de reformado de naftas que utilice las zeolitas, sin embargo, sí se conoce, desde ha ce algún tiempo, alguna patente de catalizadores de reformado que está basada en zeolitas (37), pero, sobre todo, cuando se observa que se re gistran mayor número de ellas es en los últimos años (38).

I. 4. - PLANTEAMIENTO DEL PRESENTE TRABAJO

En lo que acabamos de exponer se ha puesto de manifiesto la importancia extraordinaria que poseen los catalizadores bifuncionales, los cuales se utilizan principalmente en el proceso de reformado de naftas, isomerización de parafinas e hidrocrackeo, entre otros. Junto a esto se ha visto también que las zeolitas sintéticas

o tamices moleculares conteniendo elementos deshidrogenantes pueden actuar perfectamente como catalizadores bifuncionales. Sin embargo, los conocimientos que se tienen actualmente sobre estos catalizadores y sobre las reacciones que catalizan no son aún suficientes; existen, - pues, muchas lagunas que rellenar y, por tanto, se requieren más datos experimentales.

Por todo ello, y teniendo en cuenta que en la Sección de Cinética del Departamento de Catálisis ya existía experiencia - sobre la reacciones catalizadas por zeolitas (39, 40), se decidió el continuar esta línea de investigación iniciándose un estudio de las propiedades catalíticas de zeolitas tipo Y intercambiadas con elementos de transición.

Para el presente trabajo se han elegido como elementos a estudiar el platino, el níquel y el cromo. De una parte platino y níquel como metales soportados sobre zeolitas de diferente o igual acidez, y de otra el níquel y el cromo como cationes intercambiados a varios grados de intercambio. Y como reacción de ensayo se ha considerado como más idónea la descomposición de metilciclohexano, pues aparte del interés práctico que presenta este compuesto por ser uno de los componentes de las naftas, está también su versatilidad para descom

ponerse según reacciones diferentes. Ello permite que con una sola reacción se puedan estudiar las variaciones de la selectividad con el tipo de metal soportado o del catión intercambiado, así como también el efecto de la acidez.

Al mismo tiempo, dado que en la literatura existe bastante disparidad en cuanto a la cinética de deshidrogenación del metilciclohexano, se intenta también aportar nuevos datos sobre este punto. Para ello se elegirá como catalizador la zeolita que presente mayor selectividad a esta reacción.

Para la exposición de este trabajo la Memoria se ha dividido en cuatro capítulos principales, que aparte de esta INTRODUCCION, son los siguientes: un capítulo sobre la TECNICAS EXPERIMENTALES, en el que se describe el aparato utilizado y los catalizadores preparados en este estudio, otro capítulo en el que se exponen los RESULTADOS EXPERIMENTALES, a continuación un tercero con los CALCULOS y DISCUSION DE RESULTADOS y, finalmente, el capítulo último que indica el RESUMEN y CONCLUSIONES a que conducen el estudio realizado.

II. - TECNICAS EXPERIMENTALES

II. - TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se hace una descripción detallada de la técnica experimental seguida en el presente trabajo. En primer lugar se describe el aparato y su funcionamiento, a continuación se expone el método de preparación de los catalizadores empleados, incluyendo su tratamiento de activación, determinación del grado de cristalinidad y área específica, la técnica de espectroscopía de infrarrojo para la meda de acidez y, finalmente, se describe el sistema de análisis de reactante y productos de reacción.

II. 1. - DESCRIPCION DEL APARATO

Partiendo de la idea de que el sistema de medida de actividad elegido para llevar a cabo este trabajo fuese el de un reactor dinámico, que operase a presión atmosférica y a temperaturas inferiores a 550°C, así como en régimen de reactor diferencial, se diseñó y construyó en vidrio Pyrex el aparato cuyo esquema se -presenta en la figura 1. Dicho aparato consta de las siguientes partes:

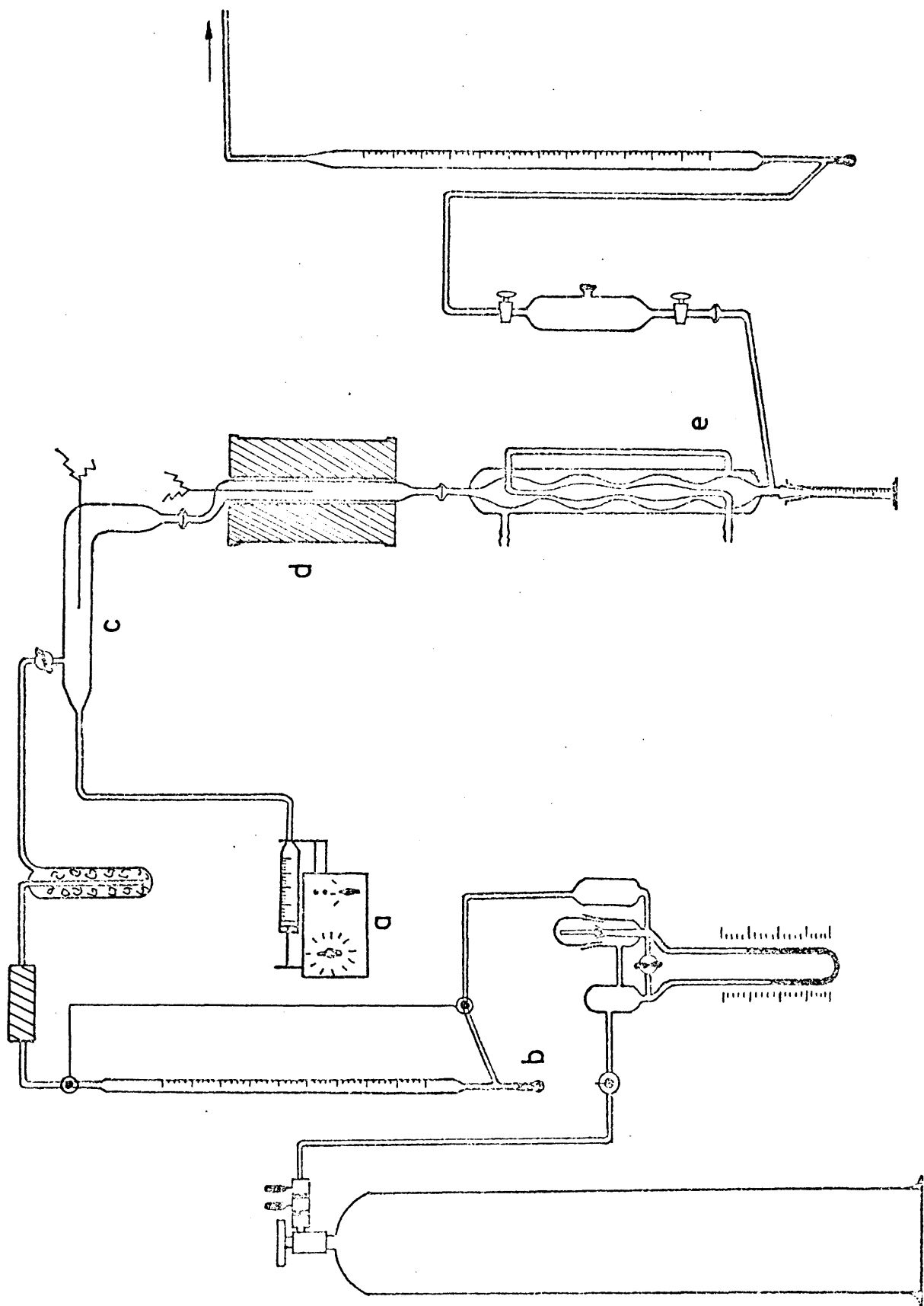


Fig.1

- a) Sistema de alimentación de reactante.
- b) Sistema purificador y regulador de entrada de gases.
- c) Evaporador y precalentador.
- d) Reactor y horno de calefacción.
- e) Dispositivo de condensación y recogida de productos.
- f) Sistema de control y medida de temperatura.

A continuación se describen, con mayor detalle, cada una de las partes más importantes del aparato.

II. 1. a. - Sistema de alimentación de reactante.

Como sistema de alimentación se usó una bomba perfusora de la firma B. Braun Melsungen, la cual permite alimentar pequeños volúmenes de líquido a velocidad constante y reproducible. Esta bomba consta de un juego de tres jeringas, de 10, 20 y 50 ml, y de un selector de velocidad de desplazamiento del émbolo, lo que permite disponer de un amplio rango de flujos de alimentación, que van desde $9,4 \times 10^{-4}$ moles de metilciclohexano (MCHa) por hora, hasta 4,27 moles por hora.

Un calibrado de la mencionada bomba perfusora,

para las posiciones del selector de velocidad utilizadas durante la realización de este trabajo, dió los siguientes flujos de alimentación:

Capacidad jeringa (ml)	Posición selector de velocidades	<u>Alimentación de MCHa</u>	
		(ml/h)	(moles/h)
20	4	2, 8	0, 022
20	5	5, 6	0, 044
50	4	5, 4	0, 042
50	5	11	0, 086
50	6	27	0, 212

II. 1. b. - Sistema purificador y regulador de entrada de gases.

Dado que este trabajo se llevó a cabo en condiciones tales en las que fue necesario introducir hidrógeno y/o nitrógeno, bien en el proceso de activación de los catalizadores o bien durante la reacción, el aparato se dotó de un sistema de regulación y de purificación de gases.

El flujo de gases se controló por medio de una válvula de aguja Edwards, y se midió mediante un medidor de flujo

tipo Venturi, previamente calibrado con una bureta graduada por el método de la burbuja de jabón.

Los gases utilizados provenían de botellas metálicas suministradas por la Sociedad Española de Oxígeno, S. A., y son de gran pureza ($H_2 \geq 99,99$; $N_2 \geq 99,8$). Estos gases, después de pasar por el medidor de flujo lo hacían a través de un purificador Deoxo, y a continuación por un tubo de unos 30 cm de longitud y 4 cm de diámetro interior, relleno con gel de sílice, y, finalmente, entraban en el evaporador - precalentador, donde se mezclaban con los vapores de metilciclohexano.

II. 1. c. - Evaporador y precalentador.

El metilciclohexano alimentado por la bomba perfusora se vaporizaba en un evaporador - precalentador que se mantenía a una temperatura constante y ligeramente superior a la de ebullición del líquido. Este sistema evaporador - precalentador, representado en la fig. 2, consiste en un tubo de vidrio de 30 cm de longitud y de 1,5 cm de diámetro interno, que lleva soldado en su parte interior un pequeño tubo, b, de 0,5 cm de diámetro externo donde se aloja un termopar. La rama horizon-

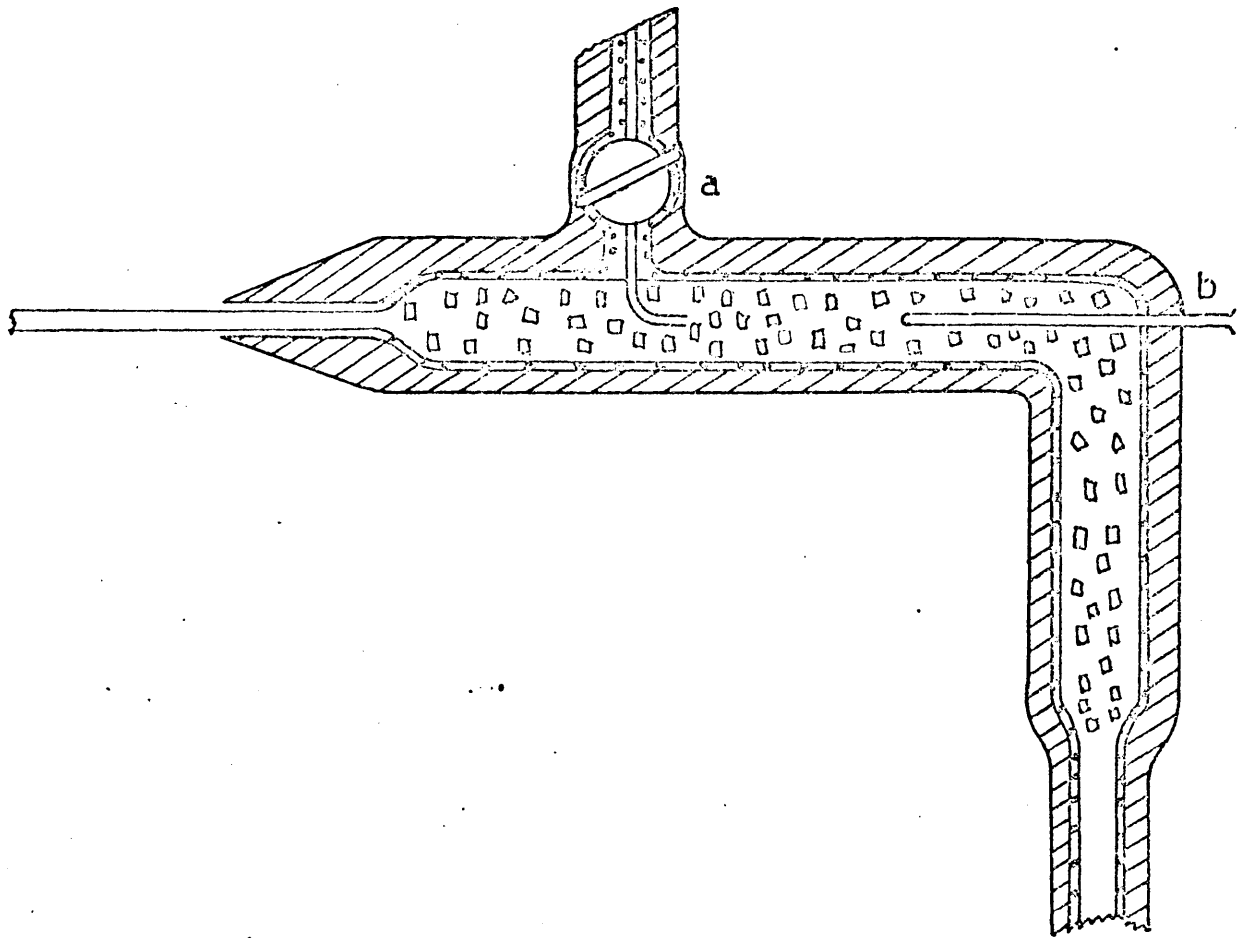


Fig. 2

tal de este evaporador - precalentador hace de vaporizador y lleva una llave, a, por donde se introduce el hidrógeno o el nitrógeno, y la rama vertical hace de precalentador. Para homogenizar la mezcla ambas ramas están rellenas con trozos de vidrio Pyrex.

El calentamiento del evaporador - precalentador se hace mediante una resistencia eléctrica de hilo Kanthal de 0,4 mm de sección y de $11 \Omega/m$, alimentada de la red a través de un autotransformador variable.

II. 1. d. - Reactor y horno de calefacción.

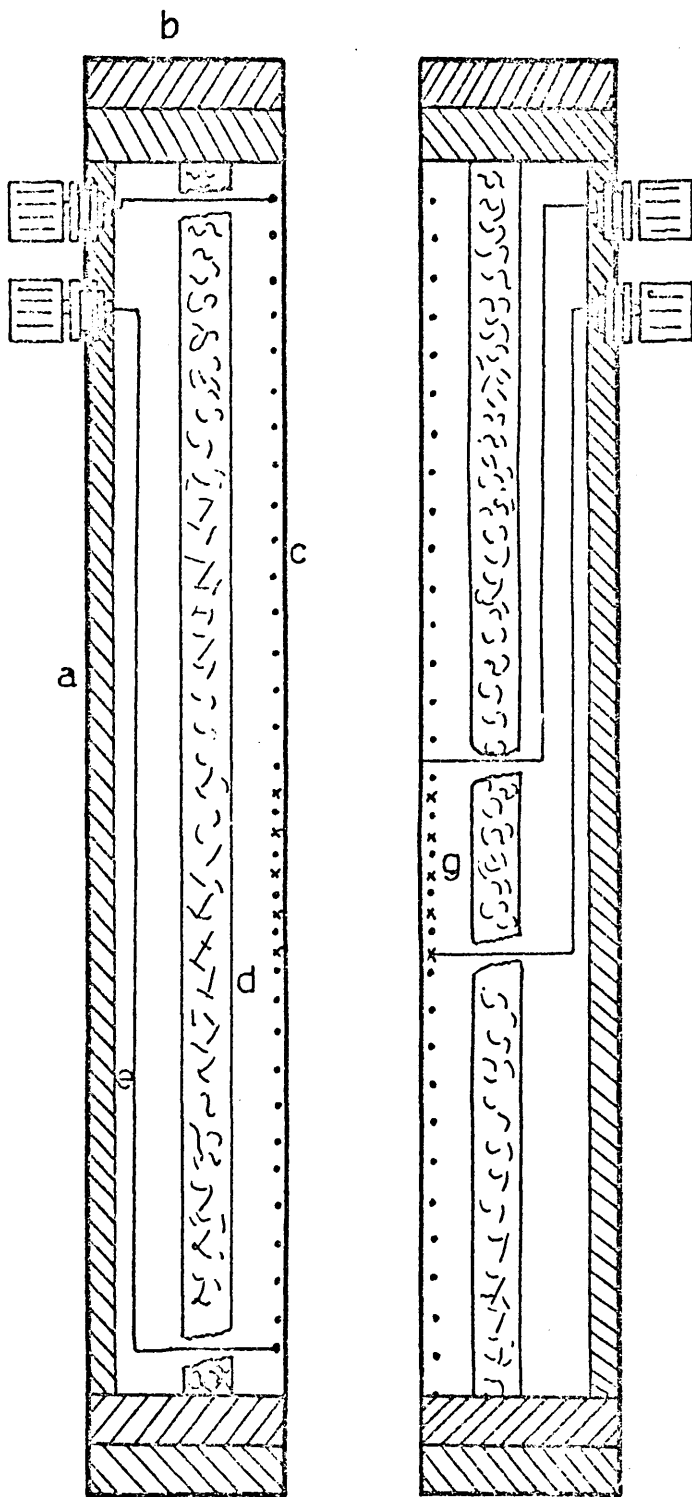
El reactor y el horno que lo calienta constituyen la parte más importante de todo el aparato. Ambos deben ser diseñados de forma tal que se tenga un sistema capaz de asegurar un control eficaz de la temperatura, y que ésta pueda mantenerse constante a lo largo de todo el lecho catalítico, pues, como ya se sabe, los valores de las constantes de velocidad de reacción varían ampliamente con la temperatura.

Por ello el sistema que se adoptó para calentar el reactor es el clásico de un horno eléctrico, el cual se constru-

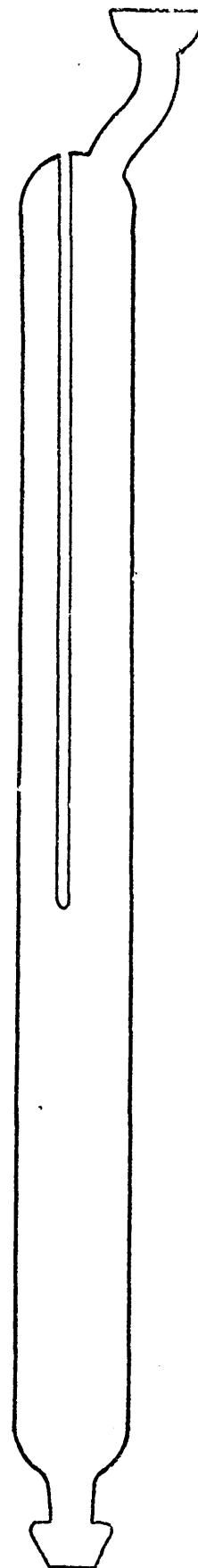
yó (fig. 3 B) con un tubo de acero inoxidable, c, de 1 mm de espesor de pared, de 20 cm de largo y un diámetro exterior de 2,6 cm. Sobre este tubo de acero, previamente aislado por una delgada capa de papel de amianto, se enrolló como elemento de calefacción una resistencia de hilo Kanthal, d, de 40 ohmios, de 0,4 mm de sección, la cual se recubrió de varias capas de amianto. Todo este conjunto se alojó en el interior de una camisa de aluminio, a, y se rellenoó con borra de amianto con el fin de obtener un buen aislamiento térmico. Los extremos se aislaron con placas de amianto sujetas por sendas tapas de aluminio, b.

El control de temperatura del horno se llevó a cabo mediante una resistencia de platino, g, de 3,7 ohmios, colocada sobre la zona central del horno y cubriendo la parte donde se situaba el catalizador, la cual actúa como elemento sensible del regulador electrónico de temperatura. La medida de temperatura en el reactor se realizó por medio de un termopar de chromel-alumel y un potenciómetro Leeds & Northrup.

Para el diseño del reactor se tuvo en cuenta que se trabajaría con un sistema de flujo, con lecho de catalizador fijo y con cantidades pequeñas del mismo. También se tuvo presenu



B



A

Fig. 3

te que la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano es muy endotérmica, por lo tanto el diámetro del reactor debía ser muy pequeño para minimizar los problemas de transmisión de calor. Bajo estas premisas, se construyó un reactor muy sencillo, esquematizado en la fig. 3 A, formado por un tubo de vidrio de 20 cm de largo y 1,4 cm de diámetro exterior, que lleva soldado axialmente un tubo donde se aloja un termopar para medir la temperatura. El reactor se acopla al evaporador - precalentador y al condensador por medio de rótulas.

El catalizador se colocó en la parte central del reactor, aproximadamente a 12 cm de distancia del extremo superior, entre dos tapones de lana de cuarzo. El resto del reactor - se dejó vacío, pues en las experiencias previas que se hicieron - se comprobó que los resultados eran análogos tanto si ese espacio se llenaba con esferas de vidrio de 2,8 mm de diámetro, como si se dejaba vacío.

Los resultados obtenidos con este sistema reactor - horno de calefacción han sido muy satisfactorios, ya que se ha logrado que las temperaturas de reacción sólo fluctuen en $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

II. 1. e. - Dispositivo de condensación y recogida de productos.

Este dispositivo consiste en un refrigerante de doble camisa, por el cual se hacía circular agua a 0°C, y en donde se condensaban los productos de reacción líquidos y el metilciclohexano que no había reaccionado, recogién dose en un colector graduado que al finalizar cada experimento se pesaba. Una vez determinado el peso de productos condensados, estos se analizaban inmediatamente o, si no era posible su análisis inmediato, se guardaban en un frigorífico en frascos tomamuestras para su posterior análisis.

Los productos no condensables a 0°C que salían del condensador se hacían pasar, primeramente a través de tomamuestras de gases, donde se recogían muestras que se analizaban posteriormente, y después por una bureta de medidas de gases para conocer su velocidad de paso. Estos tomamuestras de gases consisten en simples tubos de vidrio Pyrex, de 18 cm de longitud, con llaves de paso soldadas a sus extremos y provistas de rótulas y conos para el acoplamiento al aparato, así como también para facilitar su movilidad.

II. 1. f. - Sistema de control y medida de temperatura.

Como hemos dicho anteriormente, las temperaturas se midieron con pares termoelectricos de chromel - alumel conectados a un potenciómetro Leeds & Northrup. y se regularon empleando un autotransformador variable para el vaporizador - mezclador, y un regulador automático, conectado al elemento sensible de platino, para el reactor.

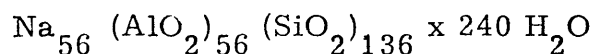
II. 2. - PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

II. 2. a. - Preparación

A partir de una zeolita comercial YNa, SK-40, en forma de polvo, suministrada por la Linde Division de la Union Carbide Corporation, cuya composición, dada en % en peso, es la siguiente:

SiO_2 , 64%; Al_2O_3 , 24%; Na_2O , 13%; F^- , 0,05%; Cl^- , 0,05%

y que corresponde a la fórmula química



se prepararon varias muestras de zeolitas en las que sus iones sodio originales se intercambiaron parcialmente por Cr^{+3} , Ni^{+2} , Pt^{+2} y NH_4^+ . El número de moles de agua dado en la fórmula anterior se determinó, repetidas veces, calcinando durante 2 horas, a 900°C , una muestra de zeolita totalmente hidratada.

Las sales que se usaron para los intercambios fueron acetatos de cromo, de amonio, y cloruro de níquel, todos ellos reactivos puros. En el caso de la zeolita de platino se empleó la sal de Keller, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$, preparada a partir de ácido cloroplatínico por el método que se expone en el apartado II. 2. b.

El procedimiento general que se siguió para el intercambio fué el siguiente: la zeolita de partida YNa se guardó durante un mes, aproximadamente, en un desecador que contenía una solución saturada de cloruro de amonio, para que de esta forma hubiese seguridad de que su fórmula correspondiese a la

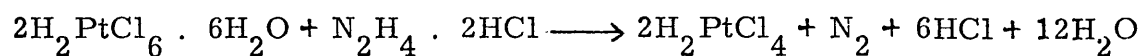
forma hidratada dada anteriormente. De este desecador se tomó una cantidad conocida de la zeolita YNa, y se mezcló con una disolución del correspondiente ión a intercambiar, formándose una suspensión que se mantuvo en constante agitación, a una temperatura determinada, durante todo el tiempo que duró el intercambio. Finalizado el tiempo de intercambio, las muestras se filtraron y se lavaron, repetidas veces, con agua destilada hasta eliminar totalmente el exceso de la sal empleada para el intercambio. A continuación, la zeolita se secó a 110°C durante 12 horas y finalmente se guardó en un desecador.

Los grados de intercambio altos se obtuvieron repitiendo el número de tratamientos con la disolución del catión a intercambiar, así como también variando su duración, la temperatura a que se realizaba el intercambio o la concentración de las disoluciones utilizadas. El detalle individual de las condiciones empleadas en la preparación de cada muestra, así como el grado de intercambio obtenido, se da en la Tabla I.

II. 2. b. - Preparación de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, sal de Keller.

Para la preparación de la zeolita de platino, mediante el intercambio iónico de Na^+ por Pt^{+2} , se disponía de ácido cloroplatínico, por lo que fue necesario reducir el Pt^{+4} a Pt^{+2} mediante cloruro de hidracina y luego formar el complejo con amoníaco $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, conocido con el nombre de sal de Keller. El procedimiento seguido fue el siguiente:

Se disolvió ácido cloroplatínico en agua, y se le agregó lentamente y agitando hidroccloruro de hidracina, teniendo lugar la reducción del Pt^{+4} a Pt^{+2} de acuerdo a la reacción:

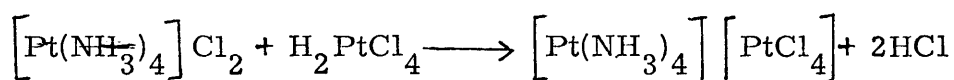


La disolución así obtenida se calentó a baño maría hasta que dejó de desprender nitrógeno, luego se filtró, para separar las partículas de platino formadas, a continuación se diluyó y se dividió esta disolución en dos partes iguales. La primera de estas porciones se calentó a ebullición y después se le agregó NH_3 6M, dando lugar a la formación del complejo amoniacal,

según la ecuación



De nuevo, la disolución resultante, que contiene $\left[\text{Pt} (\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$, se calentó hasta eliminar el exceso de amoníaco, y a continuación se le agregó gota a gota la segunda porción de H_2PtCl_4 , que se había separado anteriormente. Se formó así un precipitado verde, sal de Magnus, que se decantó y lavó con agua caliente.



Sal de Magnus

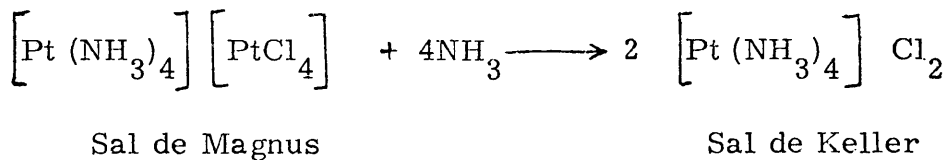
La sal de Magnus formada se disolvió en amoníaco concentrado, y con ello se transformó en cloruro de platino II - tetraamino, o sal de Keller, que se precipitó adicionando ácido clorhídrico concentrado y trasvasando la solución a una mezcla de alcohol etílico y acetona.

TABLA I

Preparación de zeolitas intercambiadas.

Denominación del catalizador	Material de partida	Disolución de intercambio	Me ⁿ⁺ /Na ⁺	Temp. de intercambio (°C)	Tratamiento		Na ⁺ (%) in tercambio
					Nº de tra- tamientos	tiempo total (h)	
YNaCr (23)	YNa	CrAc ₃ 0, 2M	2	20	1	36	23
YNaCr (21)	YNa	CrAc ₃ 0, 2M	2	20	3	36	21
YNaCr (43)	YNaCr (23)	CrAc ₃ 0, 1M	1	60	1	16	43
YNaCr (83)	YNaCr (23)	CrAc ₃ 0, 2M	2	60	3	36	83
YNaNi (22)	YNa	NiCl ₂ 0, 1M	1	20	1	36	22
YNaNi (31)	YNaNi (22)	NiCl ₂ 0, 1M	1	20	1	16	31
YNaNi (71)	YNa	NiCl ₂ 0, 2M	5	20	1	12	71
YNaPt	YNa	[Pt(NH ₃) ₄] Cl ₂	1	20	1	16	1, 3 (1)
YNaH	YNa	NH ₄ Ac 0, 1M	1	20	3	36	86
YNaHPt	YNaH	[Pt(NH ₃) ₄] Cl ₂	1	20	1	24	1, 3

(1) Este intercambio corresponde a un contenido de 0, 5% en peso de platino.



Finalmente, la sal de Keller se lavó con acetona y éter y se dejó secar al aire.

II. 2. c.- Análisis.

El porcentaje de equivalentes de sodio de la zeolita original YNa que se reemplazaron por iones metálicos, se determinó mediante análisis de los iones metálicos existentes en la disolución después del intercambio, junto con las aguas de lavado.

En la primera muestra de zeolita intercambiada con cromo, su grado de intercambio se determinó de dos maneras: la primera analizando el cromo residual de la solución madre por espectrofotometría, y la segunda determinando el contenido de sodio de la misma disolución por fotometría de llama. En el primer método se utilizó un Espectrofotómetro PMQ II Zeiss, midiendo la absorbancia a 430 m μ ; y en el segundo método se usó

un Espectrofotómetro Eppendorf (de emisión) con filtro 589 m μ .

Los valores del grado de intercambio que se obtuvieron siguiendo ambos métodos fueron 23 y 22%, respectivamente, lo cual significa una concordancia satisfactoria.

En el caso de la zeolita con níquel, el valor obtenido por análisis de sodio por fotometría de llama se contrastó, también, con el calculado por análisis de níquel utilizando una determinación volumétrica con solución 0,1 M de EDTA (ácido etilendiaminotetra-acético) y murexida (sal amónica del ácido purpúrico) como indicador. Igualmente, en esta muestra la concordancia fue buena, pues los valores fueron 22 y 21%.

Por consiguiente, a la vista de los resultados anteriores, para determinar el grado de intercambio del resto de las zeolitas preparadas se eligió como procedimiento de análisis la determinación del sodio que aparecía en la solución madre y aguas de lavado.

Para el cálculo del grado de intercambio se consideró como peso molecular de la zeolita de partida el correspondiente a la fórmula $\text{Na}_{56} (\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136} \times 240\text{H}_2\text{O}$, dada

anteriormente.

II. 2. d. - Superficie específica.

Las áreas específicas de todas las muestras de zeolitas preparadas se determinaron utilizando el método B. E. T. Las muestras se calentaron a 400°C durante 4 horas en vacío, y las medidas se hicieron a una presión relativa de nitrógeno, $P/P_0 \approx 0,02$. Los valores obtenidos se dan en la Tabla II.

II. 2. e. - Cristalinidad.

Ocurre, a veces, que durante el proceso de intercambio iónico de las zeolitas su estructura cristalina puede que dar destruída parcial o totalmente; puede también suceder que la forma hidratada de una zeolita intercambiada sea perfectamente estable a la temperatura ambiente, pero que al someterla a tratamiento térmico se produzca una destrucción de su red cristalina. Por - ello, para comprobar si las muestras que se prepararon para este trabajo conservaban su cristalinidad, todas ellas se estudiaron por difracción de rayos X, tanto después del intercambio iónico como

TABLA II

Superficies específicas (B. E. T.)

Catalizador	área específica (m ² /g)
YNa	666
YNaCr (23)	623
YNaCr (21)	630
YNaCr (43)	622
YNaCr (83)	615
YNaNi (22)	549
YNaNi (31)	658
YNaNi (71)	663
YNaPt	696
YNaH	664
YNaHPt	638

después del tratamiento de activación.

Los difractogramas de rayos X de todas las muestras se obtuvieron en idénticas condiciones instrumentales empleando un difractómetro Phillips PW 1051 y una radiación Cu-K.

Como ejemplo, en las fig. 4 y 5 se muestran los difractogramas de algunas de las muestras preparadas.

Se observó, en general, que todas las muestras preparadas son bastante cristalinas, tanto en su forma hidratada como después de su activación en atmósfera inerte o reductora. Sin embargo, sí interesa destacar que en los difractogramas se aprecian variaciones en las intensidades de algunas bandas, como es de esperar, muy probablemente debido al cambio de naturaleza del elemento intercambiado, a las posiciones que ocupa éste o al estado de oxidación que tiene.

II. 2. f. - Tratamiento térmico.

Generalmente todos los catalizadores se someten a un tratamiento de activación previo a su utilización en

YNa Pt(sin reducir)

YNaPt(reducida)

Fig. 4

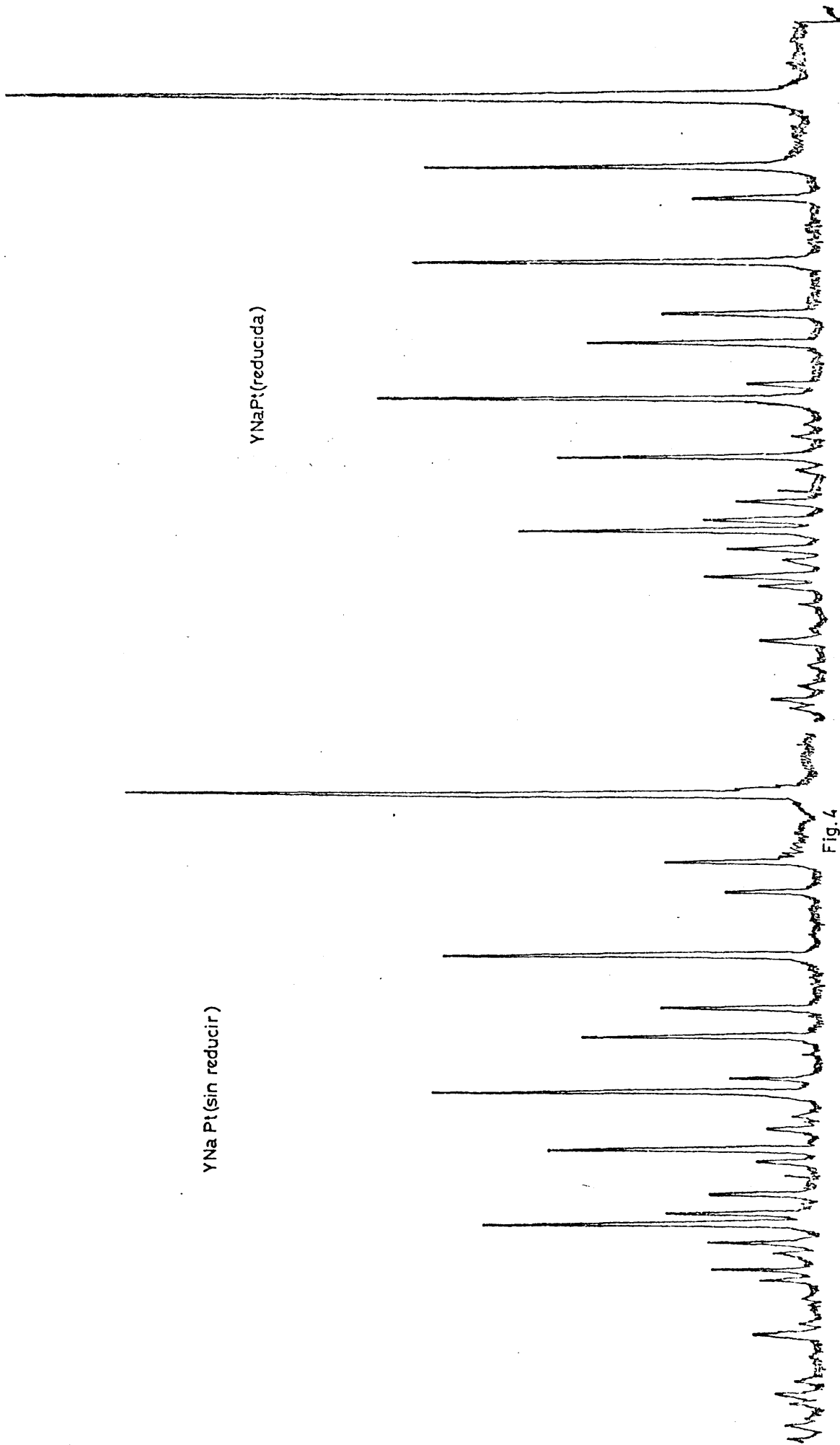
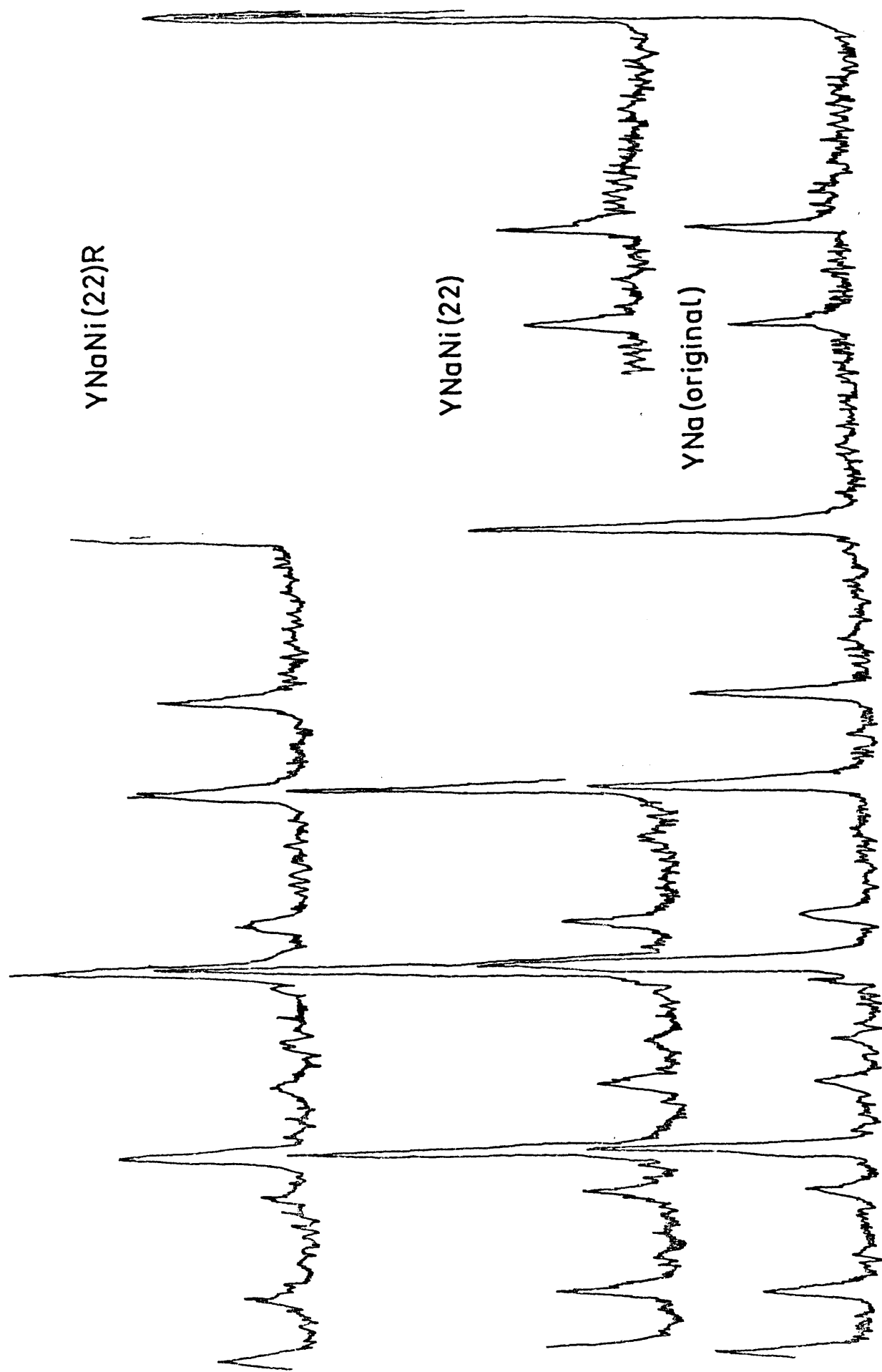


Fig. 5



los reactores, y es muy frecuente que sus propiedades catalíticas dependan en gran parte del proceso de activación. En el caso de los catalizadores de zeolitas este tipo de tratamiento adquiere, sin embargo, mucha más importancia que en cualquier otra clase de catalizadores, pues es imprescindible el calentarlos previamente para eliminar, al menos, el agua adsorbida. Incluso, en algunas zeolitas intercambiadas el tratamiento a alta temperatura en una atmósfera determinada puede considerarse como una continuación del procedimiento de obtención del catalizador propiamente dicho, como, por ejemplo, en la preparación de zeolitas conteniendo metales, o en la preparación de las formas descationizadas.

Así pues, todas las muestras usadas en este trabajo fueron sometidas a una activación, por calentamiento a alta temperatura y en atmósfera inerte o reductora. Todas ellas se pastillaron en una prensa mecánica a una presión de $4 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ durante dos minutos, y después se partieron en pequeños trozos y tamizaron, recogiendo la fracción que queda entre 25 y 35 mallas/ cm^2 , (0, 50 mm, ASTM), que es la forma en que se han utilizado.

El procedimiento general de activación que se adoptó, después de realizar repetidos ensayos siguiendo diferentes

programas de temperatura, tanto en el reactor como fuera de él, se expone a continuación. Este procedimiento se utilizó para todos los catalizadores, excepto los YNaPt, YNaHPt y YNaH, en los que se alteró ligeramente.

En un horno eléctrico dotado de regulador de temperatura se colocó la cantidad de zeolita que se necesitaba para toda la serie de experimentos a realizar con ese catalizador. Se hizo pasar sobre esa zeolita una corriente de 300 ml/min. de hidrógeno o nitrógeno, según se deseara una reducción o una calcinación, y se empezó a calentar suavemente, de forma tal que la elevación de la temperatura hasta 300°C tuviese lugar en un período de tres horas. Esta temperatura de 300°C se mantuvo durante 30 minutos, y a continuación se elevó gradualmente hasta 530°C, y se mantuvo por espacio de dos horas. Finalmente, acabado el tratamiento, los catalizadores se dejaron enfriar a la temperatura ambiente, manteniendo siempre el flujo de hidrógeno o nitrógeno, y se transfirieron a frascos herméticamente cerrados que se guardaron en un desecador.

Siguiendo este procedimiento general de activa ción en horno aparte, más un pretratamiento in situ que se hizo -

en el reactor antes de cada experimento, se observó que la reproducibilidad de los resultados era mucho más satisfactoria que la que se conseguía calcinando o reduciendo in situ el catalizador cada vez que se iba a realizar un experimento. Además, empleando este último procedimiento, dado que el tratamiento de activación era tan prolongado hubiese sido bastante difícil el poder completar en un mismo día un experimento que incluyese la activación y la reacción, puesto que como veremos más adelante, esta última se midió durante varias horas.

Las modificaciones que se introdujeron en el proceso de activación de los catalizadores de platino y en el YNaH, consistieron en lo siguiente. En el caso de las zeolitas YNaPt y YNaHPt lo que se hizo, simplemente, es que la primera etapa de calentamiento hasta 300°C se llevó a cabo en corriente de aire y que esta temperatura se mantuvo por tres horas, pero el resto del tratamiento a 530°C se hizo en corriente de hidrógeno. De esta forma, y de acuerdo con estudios recientes (28), el platino se encuentra con buen grado de dispersión. En el caso del catalizador YNaH, la única modificación que se introdujo fue que la temperatura máxima de activación fue 480°C, pero el procedimiento que

se siguió fue el general anteriormente descrito.

En la Tabla III se detallan las condiciones em
pleadas en la activación de cada catalizador y la denominación que
se ha adoptado para diferenciarlos, que se mantendrá en el resto
de esta Memoria.

Se da también en esta tabla un catalizador co-
mercial, Al_2O_3 -Pt, procedente de la Corporación Venezolana del
Petróleo, que se utilizó como elemento de comparación en las me
didas de actividad, y que es un catalizador de platino sobre γ -alú-
mina, conteniendo, aproximadamente, 0,35% en peso de metal y
cuyos datos físicos son los siguientes:

área específica	=	205 m ² /g
densidad real	=	3,96 g/cc
densidad aparente	=	0,86 g/cc
volumen de poro	=	0,91 cc/g

Este catalizador, en forma esférica, de radio
aproximado de 1,5 mm, se utilizó en los ensayos de actividad sin
ser sometido a manipulaciones mecánicas, y dándole el mismo tra
tamiento de activación que a la zeolita YNaPt.

TABLA III

Condiciones de Activación de los Catalizadores

Denominación de los catalizadores	Grado de intercambio %	Temp. final de activación (°C)	Tratamiento durante 2 horas
YNaCr (23) A	23	530	Calcinación en N ₂
YNaCr (43) A	43	530	" "
YNaCr (83) A	83	530	" "
YNaNi (22) A	22	530	" "
YNaNi (31) A	31	530	" "
YNaNi (71) A	71	530	" "
YNaH	86	480	" "
YNaCr (23) R	23	530	Reducción con H ₂
YNaCr (43) R	43	530	" "
YNaCr (83) R	83	530	" "
YNaNi (22) R	22	530	" "
YNaNi (31) R	31	530	" "
YNaNi (71) R	71	530	" "
YNaPt	1, 3	530	Calcinación en aire a 300°C seguida de reducción con H ₂
YNaHPt	1, 3	480	Calcinación en aire a 300°C seguida de reducción con H ₂
Al ₂ O ₃ -Pt		530	Calcinación en aire a 300°C seguida de reducción con H ₂

II. 3. - ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Para las medidas de acidez de las zeolitas por adsorción de piridina se utilizó espectroscopía de infrarrojo, usándose un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 577.

Se empleó una celda de vidrio Pyrex, con ventanas de cloruro sódico, y un aparato de vacío que permitía alcanzar una presión de 10^{-6} mm de Hg.

Para realizar este estudio se siguió el procedimiento siguiente: muestras de zeolitas de aproximadamente 0,03 g de peso, y previamente activadas con H_2 ó N_2 , se sometieron a una presión de 15.000 kg/cm^2 . Los discos que así se obtuvieron se colocaron en la celda, la cual se calentó lentamente hasta 450°C , en vacío, manteniéndose esta temperatura durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, la celda, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se introdujo la piridina. Posteriormente ésta se desorbió a 200, 300, 400 y 450°C , manteniéndose cada temperatura durante 2 horas y registrándose luego el espectro IR correspondiente a cada una de ellas, en la región $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$.

II. 4. - DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO

Una vez colocada la muestra de catalizador en el reactor, se empieza a calentar éste gradualmente hasta 450°C, en corriente de hidrógeno o nitrógeno, y de tal forma que esta temperatura se alcanza en 45 minutos. Para ello, el procedimiento que se sigue es ir variando periódicamente el dial del helipot del regulador de temperatura, y repetir esta operación del mismo modo en cada experimento. Al mismo tiempo se va ajustando la temperatura del evaporador-mezclador al valor de 150°C. A continuación, si se ha alcanzado ya la temperatura de 450°C en el reactor, se mantiene esa temperatura durante una hora, pasando durante todo ese tiempo un flujo de 300 ml/min. de H_2 ó N_2 , según se trate de un catalizador que se sometió a un tratamiento de reducción o sólo de activación. Finalizado este pretratamiento se ajustan las condiciones de reacción, es decir, se ajustan la temperatura y el flujo de gas, se espera 15 minutos para que se estabilicen, y se empieza a pasar el metilciclohexano, poniendo a funcionar la bomba de alimentación en la posición de flujo deseado.

Transcurridos aproximadamente 15 minutos desde el comienzo de la reacción, con el fin de que se alcance un ré

gimen estacionario en las condiciones deseadas, se sustituye el colector y se recoge la primera muestra de productos, anotando volumen y peso de ella, así como el tiempo que duró su recogida. Al mismo tiempo se mide el flujo de gases de salida y se toma una muestra de ellos.

Al cabo de 30 ó 60 minutos, y siempre manteniendo las mismas condiciones de reacción, se realiza una nueva recogida de muestras líquida y gaseosa, repitiendo esta operación durante un tiempo total de reacción de 2 a 7 horas, según el tipo de medidas que se llevan a cabo. Al término de este período se da por finalizado el experimento, procediéndose al análisis de las ~~muestras~~ muestras líquidas y gaseosas; se determina la composición de estas muestras y después, con esos datos, se calcula el metilciclohexano convertido, así como los rendimientos de los productos.

II. 5. - ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Al hacer pasar los vapores de metilciclohexano sobre los catalizadores dados en la Tabla III pueden tener lugar varios tipos de reacciones, cada una de ellas con formación de pro-

ductos diferentes. Las reacciones más probables que podrían ocurrir en las condiciones experimentales de este trabajo, así como los compuestos a los que darían lugar, son las siguientes:

- a) Deshidrogenación: 1, 2 ó 3 -metilciclohexeno, metilciclohexadieno y tolueno.
- b) Isomerización: dimetilciclopentanos.
- c) Desproporciónación del tolueno producido en a): benceno y xilenos.
- d) Demetilación de metilciclohexano y de los productos de b): ciclohexano, metilciclopentano y ciclopentano.
- e) Hidrocraqueo: hidrocarburos de menor peso molecular, C_1 a C_6 .

Vemos, pues, que los productos de reacción pueden ser muy diversos, dependiendo de que el metilciclohexano sufra una u otra reacción, o varias reacciones simultáneamente. Para la identificación y medida cuantitativa de los posibles productos de reacción se eligió la técnica de cromatografía de gases.

Después de una revisión bibliográfica sobre las

columnas capaces de separar el mayor número de esos compuestos, se probaron varias de ellas y en diversas condiciones operativas, utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer, modelo 990. Como resultado de estas pruebas se seleccionaron para los análisis de rutina las columnas y condiciones que se exponen a continuación:

1) Para análisis de muestras líquidas:

Fase estacionaria: di-isodecilftalato (20% en peso) sobre Chromosorb P NAW 60-80 mallas.

Columna: 4 m de tubo de acero inoxidable de 1/8 pulgadas de diámetro exterior.

Gas portador: Helio.

Flujo ~~del~~ gas portador: $20 \text{ cm}^3/\text{min.}$

Temperatura de la columna: 90°C.

Temperatura del inyector: 150°C.

Temperatura del detector: 200°C.

Corriente del filamento: 175 mA.

Volumen de muestra inyectada: $1,5 \mu\text{l.}$

Velocidad del papel del registro: 10 mm/min.

2) Para análisis de productos gaseosos:

Columna: 2,6 m de acero inoxidable de 3,18 mm de diámetro,

en la cual la primera parte, de 2 m de longitud, está rellena con gel de sílice, de 80-100 mallas, y la segunda parte de 0,6 m está rellena con Porapak de 80-100 mallas.

Gas portador: Helio.

Flujo del gas portador: $21 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Temperatura de la columna: 180°C .

Temperatura del inyector: 150°C :

Temperatura del detector: 200°C .

Corriente del filamento: 175 mA

Volumen de muestra inyectada: $0,5 \text{ cm}^3$

Velocidad del papel del registro: $10 \text{ mm}/\text{min}$.

La identificación de los productos de reacción se hizo comparando los tiempos de retención de nuestro problema con los correspondientes a sustancias puras. En aquellos casos en los que, operando en las condiciones anteriormente dadas, el tiempo de retención de un pico podría asignarse a dos o más compuestos, la identificación de ese pico se efectuó utilizando otras columnas con fases estacionarias de diferente polaridad. Así, por ejemplo, en la columna de di-isodeciltalato, en las condiciones ya menciona-

das, n-heptano, 1-2 y 1-3 dimetilciclopentano no se separan, aparecen juntos en un solo pico. Sin embargo, utilizando una columna de squalano, de 20% en peso sobre Kieselgur de 60-100 mallas, y con un 2% de Carbowax, trabajando a 50°C, ese pico se desdobló en tres, de los cuales ninguno correspondía al n-heptano. Se descartó, así, el n-heptano como uno de los productos de reacción, y se consideró que lo más probable es que ese pico correspondiese a una mezcla de dimetilciclopentanos, como cabía esperar de la reacción. Entonces, como no se disponía de las muestras patrones de estos compuestos, se intentó identificarlos recurriendo al método indirecto de calcular gráficamente sus volúmenes de retención relativos a partir de sus homólogos ciclopentano, metilciclopentano y etilciclopentano (41), encontrándose una aceptable concordancia. Por ello, basándonos en todo esto, y también en el hecho de que además de la deshidrogenación, la reacción más probable que sufre el metilciclohexano sobre catalizadores bifuncionales es la isomerización, ese pico se asignó a una suma de los dimetilciclopentanos.. No obstante, es interesante señalar que generalmente se obtiene la mezcla de equilibrio, entre los que predomina el 1-2 y 1-3 dimetilciclopentanos (3). También conviene aclarar que por comodidad en el resto de esta Memo-

ria generalmente nos referiremos al dimetilciclopentano, sin especificar qué isomero, pero se debe entender que es la suma de todos ellos.

Para la identificación de algunos de los productos de hidrocrackeo se utilizó también una columna de 4,3 m de largo, 1/4 de pulgada de diámetro exterior, con SE-30 silicona 30% en peso sobre Chromosorb P 60-80 mallas, trabajando a temperatura programada (de 35°C a 150°C), con una velocidad de calentamiento de 16°C/min.

Como ejemplo, en las figuras 6 y 7 se dan los cromatogramas de dos muestras líquidas correspondientes a catalizadores diferentes.

El análisis cuantitativo de los productos se llevó a cabo siguiendo el método de normalización interna con introducción de factores de corrección. Estos factores se determinaron inyectando cantidades conocidas de cada compuesto y midiendo el área obtenida. En la Tabla IV se dan los tiempos de elución de los productos líquidos con respecto al aire y su factor de respuesta, así como la sigla que, en lo sucesivo, se utilizará para designar cada uno de los productos.

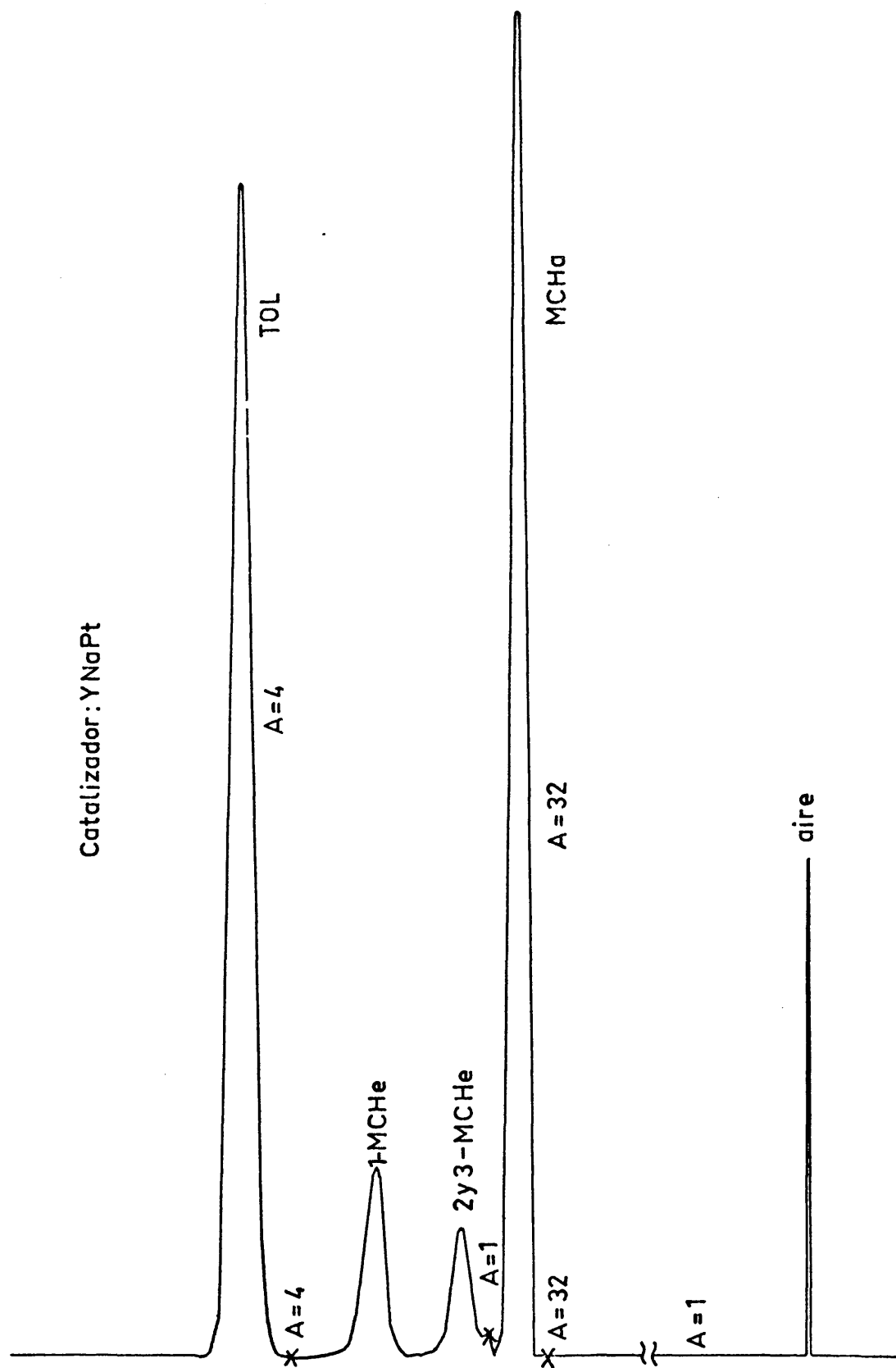


Fig. 6

Catalizador: YNaNi (23)R

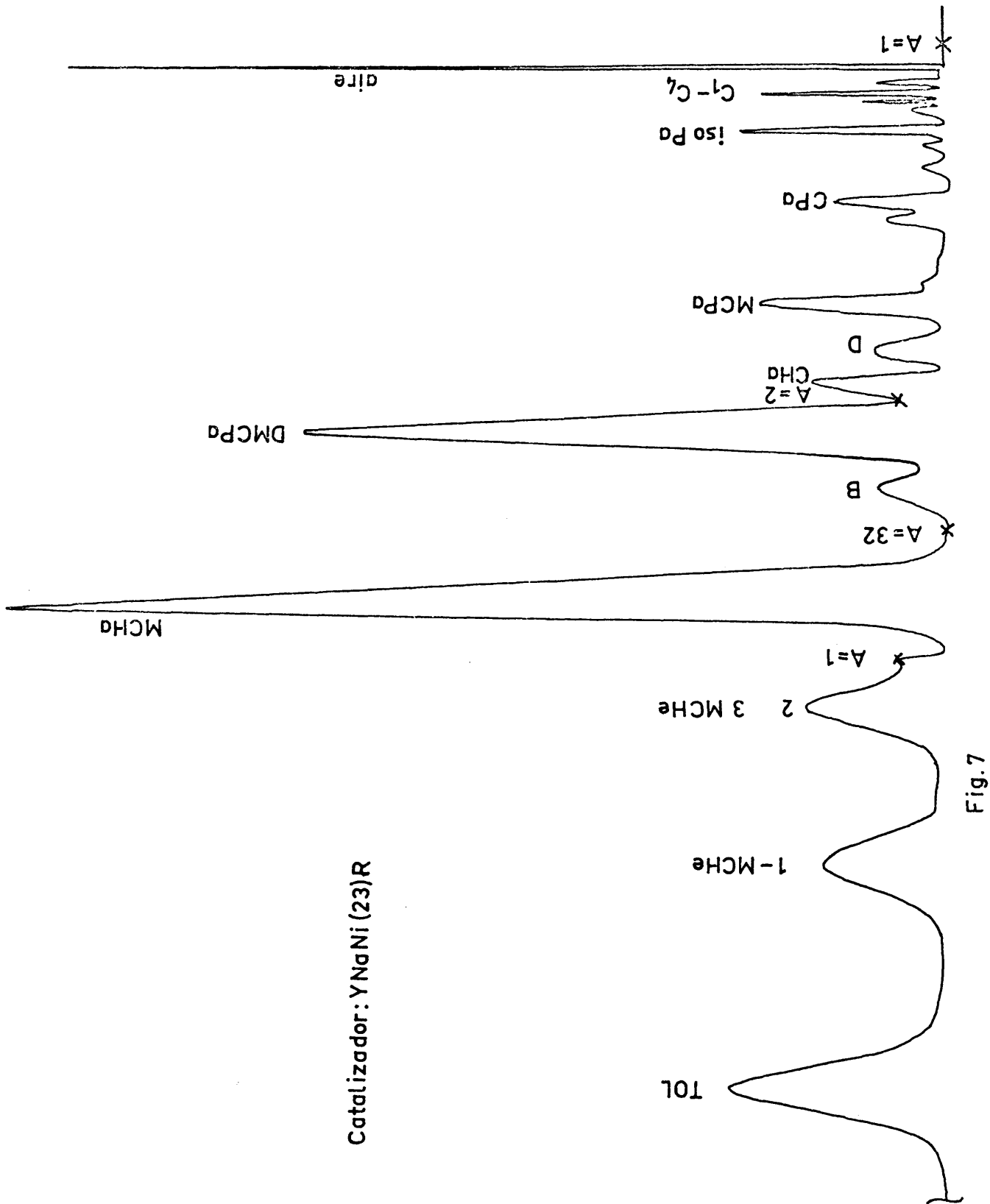


TABLA IV

Tiempos de Elución y Factores de Respuesta

Compuesto	Sigla	Tiempo de elución relativo (cm)	Factor de respuesta (moles x 10 ⁸ /cm ²)
metilciclohexano	MCHa	9, 00	4, 02
2-metilciclohexeno	2-MCHe	10, 85	5, 74
3-metilciclohexeno	3-MCHe	10, 85	5, 69
1-metilciclohexeno	1-MCHe	13, 45	4, 16
tolueno	TOL	17, 20	4, 12
metilciclohexadieno	MCHde	21, 20	3, 95
dimetilciclopentano	DMCPa	6, 08	3, 82
ciclohexano	CHa	5, 23	4, 01
desconocido	D ₁	4, 75	4, 00
Benceno	B	7, 15	3, 63
metilciclopentano	MCPa	3, 92	3, 10
ciclopentano	CPa	2, 50	5, 09
isopentano	isoPa	1, 02	2, 35
fracción C ₁ -C ₄	C ₁ -C ₄	~ 0, 6	5, 07
xilenos	XIL	40, 25	3, 48

El factor de respuesta asignado a la fracción C_1-C_4 es un promedio de los correspondientes a propano, etano y butano.

III. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

III. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en el presente trabajo. Para ello se ha adoptado el criterio de mantener, por lo general, el mismo orden cronológico en que fueron realizados los experimentos, ya que de esta forma creemos que se podrá seguir más fácilmente la evolución del trabajo y se contribuirá a una mejor comprensión del tema. En primer lugar se presentan los datos correspondientes a un estudio comparativo de la actividad de los catalizadores dados anteriormente en la Tabla III, precedido de unos ensayos de carácter exploratorio para delimitar las condiciones de operación; después un estudio más detallado sobre la actividad catalítica de las zeolitas YNaPt y YNaNi(22)R; a continuación la determinación de acidez por adsorción de piridina mediante la espectroscopía de infrarrojo y, finalmente, el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano sobre el catalizador YNaPt.

III. 1. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.

III. 1. a. - Ensayos exploratorios.

En este apartado se agrupan algunos de los experimentos que sirvieron para determinar las condiciones en las que se ha llevado a cabo este estudio sobre actividad de los catalizadores ya mencionados.

III. 1. a. 1. - Reacción no catalizada.

Antes de comenzar el estudio de cualquier reacción catalítica es necesario determinar si esa reacción tiene lugar térmicamente, es decir, en ausencia de catalizador, dentro del intervalo de condiciones de trabajo elegidas. Para ello se realizaron experimentos alimentando el reactor con el menor flujo de metilciclohexano a utilizar, esto es 2,8 ml/h, y en el intervalo de temperaturas 400-530°C. Se comprobó que no ocurría una descomposición térmica apreciable del metilciclohexano ni aún a 530°C.

III. 1. a. 2. - Elección de las condiciones de reacción.

Con el objeto de establecer las condiciones de trabajo más idóneas para llevar a cabo este estudio sobre la actividad de los catalizadores que se dan en la Tabla III, se realizaron unos ensayos previos utilizando algunos de ellos, - fundamentalmente las zeolitas YNaCr (23) R, YNaNi (22) R e YNaPt. Los experimentos se realizaron en el intervalo de temperaturas 400-510°C, en presencia de N₂ ó de H₂, y con pesos de catalizador comprendidos entre 0,1 - 1,0 g.

Estos experimentos revelaron, en primer lugar, que dentro de este rango de condiciones ensayadas el metilciclohexano se descompone dando varios productos de reacción que corresponden principalmente a productos de deshidrogenación, de isomerización o de craqueo, según el catalizador empleado, y también que la mayor parte de ellos son casi exclusivamente productos líquidos.

Al tratar de medir los gases producidos se observó que las cantidades obtenidas eran muy pequeñas, que la mayor parte quedaban disueltas en los líquidos, y que las diferencias entre el flujo del gas de entrada (enormemente grande

frente al que se producía) y el de salida eran del mismo orden que el error de la medida de flujos. Por tanto, la medida de esos gases no parecía reunir la suficiente precisión como para ser tenidos en cuenta. Se consideró, sin embargo, de interés el conocer cualitativamente los gases que se producían, y por ello se decidió que de cada experimento se tomarían una o varias muestras de gases para su análisis.

Por otra parte, también se comprobó que despreciando los gases de salida y considerando sólo los productos líquidos recogidos, los balances de materia cuadraban bastante bien, con una aproximación no inferior al 95% para los catalizadores de níquel, que son los que generalmente producen mayor cantidad de gases, y muy próximos al 100% en los demás catalizadores.

Pero sin duda el hecho más destacable que se manifestó a lo largo de todos estos experimentos es la influencia del hidrógeno en este tipo de reacciones. Pudo observarse que con el catalizador YNaPt la reacción prácticamente no tiene lugar si no se realiza en presencia de H_2 , mientras que trabajando en las mismas condiciones con el catalizador YNaNi (22) R

la reacción puede transcurrir sin la necesidad de este gas, aunque en menor grado que cuando se introduce.

Otro hecho interesante que se observó es la gran diferencia de actividad de los catalizadores ensayados, pues, por ejemplo, en los que contienen cromo la reacción comienza a manifestarse, aunque muy débilmente, a la temperatura de 450°C, e incluso para ello se requieren tiempos de contacto altos; sin embargo sobre YNaPt la reacción es ya bastante notable a 350°C, y a temperatura de 450°C alcanza conversiones del orden del 60% a los 30 min. de reacción. Además, en cuanto a distribución de productos pudieron apreciarse también grandes diferencias, como veremos posteriormente.

Efectuando experiencias con el catalizador YNaNi(22)R, con diferentes flujos de metilciclohexano y de hidrógeno, se vió que la actividad del catalizador disminuía con el tiempo de reacción y que esa desactivación dependía en cierto modo del flujo de H_2 que se emplease. Por ello se decidió que se usarían, en lo sucesivo, muestras frescas de catalizador para cada experimento, y que la toma de muestras se haría - transcurrido siempre el mismo tiempo de reacción.

Por otra parte, teniendo en cuenta la dependencia encontrada entre la actividad y el flujo de hidrógeno, como más adelante veremos en el apartado III. 4. b., se decidió que los experimentos que se efectuasen sobre los catalizadores activados con H_2 se realizarían manteniendo un flujo de este gas tal que la razón molar $H_2/MCHa$ fuese superior a 2.

Considerando todo lo anteriormente dicho y tratando al mismo tiempo de evitar los fenómenos de difusión, se fijaron como condiciones generales de trabajo para las medidas de actividad, tanto para las zeolitas activadas en presencia de H_2 como de N_2 , las siguientes: peso de catalizador a utilizar 0,100 g., flujo de metilciclohexano 5,4 ml/h ($W/F = 1,3$ min.) y razón molar $H_2/MCHa$ ó $N_2/MCHa$ 2,5, según se tratase de zeolitas activadas con uno u otro gas.

III. 1. a. 3. - Reproducibilidad.

Una vez establecidas las condiciones de reacción, con el objeto de comprobar la reproducibilidad de las medidas, se repitieron varios experimentos con un mismo catali-

zador y en condiciones de trabajo idénticas, y se encontró que se obtenía una buena reproducibilidad sistematizando cuidadosamente el método de activación.

El procedimiento de activación que dió mejores resultados y que finalmente se adoptó, es el que ya se ha expuesto en el apartado II. 2. f., o sea, activar todo el catalizador en el mismo sitio, en horno aparte, y después tratar en el reactor cada muestra, antes del comienzo de la reacción, siguiendo el mismo programa de calentamiento en todos los experimentos.

Conviene también señalar que en este último tratamiento la temperatura final debe ser superior, o a lo sumo igual, a la temperatura de reacción, y en este caso no inferior a 300°C, ya que a temperaturas inferiores a ese valor se presentan algunos problemas de reproducibilidad de resultados.

Con el catalizador YNaNi (22) R se comprobó que los resultados se reproducían con un error máximo del 5% aproximadamente, y con el catalizador YNaPt del orden del 3%.

III. 1. b. - Medidas sobre las zeolitas activadas con H₂

Se efectuaron una serie de medidas para determinar la actividad catalítica de las zeolitas de Ni, Cr y Pt activadas con H₂, junto con el catalizador comercial de Pt-Al₂O₃, dadas en la Tabla III.

Con el fin de poder estudiar la desactivación que presentan algunos de los catalizadores, en todos los casos se llevaron a cabo cuatro medidas a los 30, 60, 90 y 120 minutos de reacción.

El volumen de gases producido en esta serie de experimentos resultó despreciable en la mayoría de los catalizadores, y los análisis indicaron que, aparte del hidrógeno, el único gas que podía detectarse apreciablemente, aunque sólo se encontraba como trazas, era metano. Los catalizadores que producen claramente metano son los de níquel.

Los resultados obtenidos para esta serie de medidas se muestran en las Tablas V, VI y VII donde se dan los datos correspondientes a la composición del flujo de salida de los productos líquidos y el metilciclohexano convertido en % en moles.

A partir de estos datos y de la cantidad de muestra recogida a la salida del reactor se han calculado el metilciclohexano convertido y los valores de actividad, así como también los rendimientos y selectividades de los principales productos, datos que se recogen en las Tablas VIII, IX, X y XI.

Estas magnitudes se han definido de la forma siguiente:

$$\text{MCHa convertido} = \frac{\text{nº de moles de MCHa transformados}}{\text{nº de moles de MCHa alimentados}} \times 100$$

$$\text{Actividad} = \frac{\text{nº de moles de MCHa transformado por hora}}{\text{gramos de catalizador.}}$$

$$\text{Rendimiento a producto i} = \frac{\text{nº de moles de compuesto i formado}}{\text{nº de moles de MCHa alimentados}} \times 100$$

$$\text{Selectividad a producto i} = \frac{\text{nº de moles de compuesto i formado}}{\text{nº de moles de MCHa transformado}} \times 100$$

TABLA V

Zeolitas de Ni activadas en corriente de H₂

Peso de catalizador:	0, 100 g											
Temperatura de reacción:	450°C											
Alimentación:	MCHa, 5, 4 ml/1 H ₂ , 60 ml/min.											
Catalizador	YNaNi(22)R				YNaNi(31)R				YNaNi(71)R			
Tiempo de reacción (min)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
MCHa convertido (%)	6, 5	4, 9	3, 9	3, 8	11, 4	7, 4	7, 5	6, 8	15, 4	10, 8	9, 9	7, 6
Distribución productos	% moles				% moles				% moles			
MCHa	93, 6	95, 1	96, 2	96, 2	88, 8	92, 7	92, 5	93, 4	84, 8	89, 4	90, 2	92, 4
MCHes	0, 9	0, 8	0, 7	0, 7	1, 2	1, 0	1, 2	1, 2	1, 2	1, 0	1, 2	0, 9
TOL	1, 1	0, 7	0, 6	0, 7	2, 8	1, 1	1, 0	0, 9	4, 4	1, 9	1, 4	1, 0
DMCPa	2, 9	2, 2	1, 8	1, 6	4, 8	3, 7	3, 8	3, 2	6, 1	4, 9	5, 1	4, 1
CHa	0, 2	0, 2	0, 1	0, 1	0, 3	0, 3	0, 3	0, 1	0, 4	0, 3	0, 4	0, 3
D1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 2	0, 1	0, 1	0, 1	0, 3	0, 2	0, 2	0, 2
B	0, 4	0, 3	0, 2	0, 3	0, 4	0, 4	0, 4	0, 4	0, 2	0, 4	0, 4	0, 4
MCPa	0, 2	0, 1	0, 1	0, 1	0, 3	0, 1	0, 2	0, 2	0, 5	0, 3	0, 3	0, 2
CPa	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 3	0, 1	0, 1	0, 1	0, 8	0, 6	0, 3	0, 3
iso Pa	0, 1	+	+	+	0, 1	++	++	++	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1
C ₁ - C ₄	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 3	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1
XIL	0, 3	0, 3	+	+	0, 5	0, 4	0, 3	0, 3	1, 1	0, 8	0, 3	+

+ = trazas

TABLA VI

Zeolitas de Cr activadas en corriente de H₂

Peso de catalizador:	0,100 g.											
Temperatura de reacción:	450°C											
Alimentación	MCHa, 5,4 ml/h H ₂ , 60 ml/min.											
Catalizador	YNaCr(23)R				YNaCr(43)R				YNaCr(83)R			
Tiempo de reacción (min.)	30	60	90		30	60	90	120	30	60	90	120
MCHa convertido (%)	0,2	0,3	0,3		0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3
Distribución productos	% moles				% moles				% moles			
MCHa	99,8	99,7	99,7		99,3	99,4	99,4	99,4	99,5	99,5	99,6	99,7
MCHes	0,2	0,3	0,3		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
TOL	-	-	-		0,2	0,1	0,1	0,1	+	+	+	+
DMCPa	-	-	-		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CHa	-	-	-		+	+	+	+	+	+	+	+
D ₁	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	++	++
MCPa	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
iso Pa	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁ - C ₄	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
XIL	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-

+ = trazas

TABLA VII

Catalizadores con Pt, activados en corriente de H₂

Peso de catalizador:	0,100 g											
Temperatura de reacción:	450°C											
Alimentación:	MCHa, 5,4 ml/h H ₂ , 60 ml/min.											
Catalizador	YNaPt				YNaHPt				Al ₂ O ₃ -Pt			
Tiempo de reacción (min)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
MCHa convertido (%)	61,7	55,3	50,5	46,9	8,0	5,9	5,4	5,9	51,4	47,8	42,5	39,2
Distribución productos	% moles				% moles				% moles			
MCHa	38,7	44,9	49,7	53,2	92,1	94,1	94,8	94,1	48,9	52,6	57,8	60,8
MCHes	0,7	1,0	1,3	1,4	1,0	0,9	0,6	1,0	0,2	0,6	0,5	0,6
TOL	60,4	53,9	48,4	45,2	0,9	0,6	0,5	0,5	50,7	46,6	41,5	38,2
DMCPa	0,1	0,1	0,1	0,1	4,4	3,3	3,0	3,2	0,1	0,1	0,1	0,1
CHa	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
D ₁	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
B	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
MCPa	-	-	-	-	0,2	0,2	0,1	0,2	-	-	-	-
CPa	-	-	-	-	0,2	0,1	0,2	0,2	-	-	-	-
iso Pa	-	-	-	-	0,1	++	0,1	0,1	-	-	-	-
C ₁ - C ₄	-	-	-	-	0,3	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
XIL	-	-	-	-	0,2	+	+	+	-	-	-	-

+ = trazas

TABLA VIII

Zeolitas activadas con Hidrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 30 min.					Selectividades (%) a los 30 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)R	27,5	1,1	0,9	2,9	0,3	1,2	17	14	45	5	19
YNaNi(31)R	48,2	2,8	1,2	4,8	0,5	1,9	25	11	43	5	17
YNaNi(71)R	65,1	4,4	1,2	6,1	1,1	2,4	29	8	40	7	16
YNaCr(23)R	0,9	-	0,2	-	-	-	-	100	-	-	-
YNaCr(43)R	3,0	0,2	0,3	0,1	-	0,1	29	43	14	-	14
YNaCr(83)R	2,1	+	0,3	0,1	-	0,1	+	60	20	-	20
YNaPt	261,0	60,4	0,7	0,1	-	0,1	99	1	+	-	+
YNaHPt	33,8	0,9	1,0	4,4	0,2	1,4	11	13	56	3	18
Al ₂ O ₃ -Pt	217,4	51,7	0,2	0,1	-	0,1	99	+	+	-	+

+ = trazas

TABLA IX

Zeolitas activadas con Hidrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 60 min.					Selectividades (%) a los 60 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)R	20, 7	0, 7	0, 8	2, 2	0, 3	0, 1	14	16	45	6	2
YNaNi(31)R	31, 3	1, 1	1, 0	3, 7	0, 4	0, 1	15	14	51	6	1
YNaNi(71)R	45, 7	1, 9	1, 0	4, 9	0, 8	0, 1	18	9	46	8	1
YNaCr(23)R	1, 3	-	0, 3	-	-	-	-	100	-	-	-
YNaCr(43)R	2, 5	0, 1	0, 3	0, 1	-	-	17	50	17	-	-
YNaCr(83)R	2, 1	+	0, 3	0, 1	-	-	-	60	20	-	-
YNaPt	233, 9	53, 9	1, 0	0, 1	-	-	98	2	+	-	-
YNaHPt	25, 0	0, 6	0, 9	3, 3	+	0, 1	10	15	56	+	2
Al ₂ O ₃ -Pt	202, 2	46, 6	0, 6	0, 1	-	-	98	1	+	-	-

+ = trazas

TABLA X

Zeolitas activadas con Hidrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 90 min.					Selectividades (%) a los 90 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)	16,5	0,6	0,7	1,8	+	0,1	16	18	47	+	3
YNaNi(31)	31,7	1,0	1,2	3,8	0,3	0,1	13	16	51	4	1
YNaNi(71)	41,9	1,4	1,2	5,1	0,3	0,1	14	12	52	3	1
YNaCr(23)	1,3	-	0,3	-	-	-	-	100	-	-	-
YNaCr(43)	2,5	0,1	0,3	0,1	-	-	17	50	17	-	-
YNaCr(83)	1,7	+	0,3	0,1	-	-	+	75	25	-	-
YNaPt	213,6	48,8	1,3	0,1	-	-	97	3	+	-	-
YNaHPt	22,8	0,5	0,6	3,0	+	0,1	10	12	58	+	2
Al ₂ O ₃ -Pt	179,8	41,5	0,5	0,1	-	-	98	1	+	-	-

+ = trazas

TABLA XI

Zeolitas activadas con Hidrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 120 min.					Selectividades.(%) a los 120 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)	16,1	0,7	0,7	1,6	+	0,8	18	18	42	+	21
YNaNi(31)	28,8	0,9	1,2	3,2	0,3	1,0	14	18	49	5	15
YNaNi(71)	32,2	1,0	0,9	4,1	+	1,6	13	12	54	+	21
YNaCr(23)	1,3	-	0,3	-	-	-	-	100	-	-	-
YNaCr(43)	2,5	0,1	0,3	0,1	-	0,1	17	50	17	-	17
YNaCr(83)	1,3	+	0,2	0,1	-	+	+	67	33	-	+
YNaPt	198,4	45,2	1,4	0,1	-	0,1	97	3	+	-	+
YNaHPt	25,0	0,5	1,0	3,2	+	1,2	9	17	54	+	20
Al ₂ O ₃ -Pt	166,0	32,4	0,6	0,1	-	0,1	98	2	+	-	+

+ = trazas.

III. 1. c. - Medidas sobre las zeolitas activadas con N_2 .

De igual modo que en el apartado anterior, se llevaron a cabo una serie de medidas para determinar la actividad catalítica de las zeolitas activadas con N_2 , que aparecen en la tabla III. Todas las condiciones de trabajo, incluido el peso de catalizador usado, fueron iguales a los dados en el apartado anterior, III. 1. a. 2., excepto que el hidrógeno se sustituyó por nitrógeno, con el fin de mantener los cationes intercambiados como tales.

Los resultados obtenidos aparecen en las Tablas XII, XIII y XIV. A partir de ellos se han calculado, lo mismo que en el apartado anterior, la actividad total, los rendimientos y selectividades de los principales productos, los cuales se presentan en las Tablas XV, XVI, XVII y XVIII.

TABLA XII

Zeolitas de Ni activadas en corriente de N₂

Peso de catalizador:	0,100 g											
Temperatura de reacción:	450°C											
Alimentación:	MCHa, 5,4 ml/h N ₂ , 60 ml/min.											
Catalizador	YNaNi(22)A				YNaNi(31)A				YNaNi(71)A			
Tiempo de reacción (min)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
MCHa convertido (%)	6,7	0,6	0,6	0,4	7,4	0,6	0,5	0,5	8,8	0,7	0,3	0,5
Distribución productos	% moles				% moles				% moles			
MCHa	93,5	99,4	99,4	99,6	92,8	99,4	99,5	99,5	91,6	99,3	99,7	99,5
MCHes	1,0	0,2	0,6	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	1,1	0,4	0,3	0,5
TOL	3,8	0,3	+	+	2,9	0,1	0,1	0,1	3,2	0,2	+	+
DMCPa	0,2	0,1	+	+	1,5	+	-	-	2,5	0,1	-	-
CHa	0,3	+	+	+	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	++	+	+
D ₁	+	-	-	-	0,1	-	-	-	0,2	-	-	-
B	0,2	++	+	-	0,2	+	-	-	0,4	+	-	-
MCPa	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-
CPa	+	-	-	-	1,2	-	-	-	++	-	-	-
iso Pa	+	-	-	-	+	-	-	-	++	-	-	-
C ₁ -C ₄	+	-	-	-	+	-	-	-	++	-	-	-
XIL	0,6	-	-	-	0,5	-	-	-	0,7	-	-	-

+ = trazas

TABLA XIII

Zeolitas de Cr activadas en corriente de N₂

Peso de catalizador:	0,100 g											
Temperatura de reacción:	450°C											
Alimentación:	MCHa, 5,4 ml/h N ₂ , 60 ml/min.											
Catalizador	YNaCr(23)A				YNaCr(43)A				YNaCr(83)A			
Tiempo de reacción (min)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
MCHa convertido (%)	1,5	1,9	1,5	1,5	2,5	2,3	2,4	2,8	2,7	2,9	3,0	3,0
Distribución productos	% moles				% moles				% moles			
MCHa	98,5	98,1	98,5	98,5	97,5	97,7	97,6	97,3	97,4	97,1	97,0	97,0
MCHes	0,6	0,8	0,7	0,7	0,9	0,9	0,8	1,0	0,8	0,8	1,0	1,0
TOL	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
DMCPa	0,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7	0,6	0,7	1,0	1,1	1,0	1,0
CHa	0,1	0,2	+	+	0,1	+	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
D ₁	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
B	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
MCPa	-	-	-	-	+	+	+	+	-	0,1	0,1	0,1
CPa	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
iso Pa	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
C ₁ - C ₄	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
XIL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ = trazas

TABLA XIV

Zeolitas YNaH y YNa activadas en corriente de N₂

Peso de catalizador: 0,100 g Temperatura de reacción: 450°C Alimentación: MCHa, 5,4 ml/h N ₂ , 60 ml/min.		Catalizador					
		YNaH			YNa		
Tiempo de reacción (min)		30	60	90	120	30	60
MCHa convertido (%)		19,4	17,3	17,8	17,7	1,0	1,0
Distribución productos		% moles			% moles		
MCHa	81,0	82,9	82,4	82,5	99,0	99,0	99,0
MCHes	1,5	1,2	1,2	1,1	0,8	0,8	0,8
TOL	3,0	2,8	2,5	2,6	0,2	0,2	0,2
DMCPa	8,9	7,8	8,6	8,5	+	+	+
CHa	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	-
D ₁	0,4	0,4	0,4	0,3	-	-	-
MCPa	0,7	0,7	0,7	0,7	-	-	-
B	0,4	0,4	0,4	0,4	+	+	+
CPa	0,9	0,7	0,9	0,9	-	-	-
iso Pa	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	-
C ₁ - C ₄	0,5	0,6	0,6	0,6	+	+	+
XIL	1,8	1,6	1,4	1,5	-	-	-

+ = trazas

TABLA XV

Zeolitas activadas con Nitrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 30 min.					Selectividades (%) a los 30 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)A	28,3	3,8	1,0	0,2	0,6	0,9	59	15	3	9	14
YNaNi(31)A	31,3	2,9	0,6	1,5	0,5	1,7	40	8	21	7	24
YNaNi(71)A	37,2	3,2	1,1	2,5	0,7	0,9	38	13	30	8	11
YNaCr(23)A	6,5	0,4	0,6	0,2	-	0,3	27	40	13	-	20
YNaCr(43)A	10,6	0,5	0,9	0,7	-	0,4	20	36	28	-	16
YNaCr(83)A	11,4	0,4	0,8	1,0	-	0,4	15	31	39	-	15
YNaH	82,1	3,0	1,5	8,9	1,8	3,8	16	8	47	10	20
YNa	4,2	0,2	0,8	+	-	+	20	80	+	-	+

+ = trazas

TABLA XVI

Zeolitas activadas con Nitrógeno

Catalizador	Actividad $\times 10^3$	Rendimiento (% moles) a los 60 min.			Selectividades (%) a los 60 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL C ₁ -C ₄
YNaNi(22)A	2,5	0,3	0,2	0,1	-	50	33	17	-
YNaNi(31)A	2,5	0,1	0,4	+	-	17	67	+	-
YNaNi(71)A	3,0	0,2	0,4	0,1	-	29	57	14	-
YNaCr(23)A	8,0	0,4	0,8	0,3	-	21	42	16	-
YNaCr(43)A	9,7	0,4	0,9	0,7	+	17	39	30	+
YNaCr(83)A	12,3	0,5	0,8	1,1	+	17	28	38	+
YNaH	73,2	2,8	1,2	7,8	1,6	16	7	46	4
YNa	4,2	0,2	0,8	+	+	20	80	+	+

+ = trazas

TABLA XVII

Zeolitas activadas con Nitrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 90 min.					Selectividades (%) a los 90 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)A	2, 5	+	0, 6	+	-	-	+	100	+	-	-
YNaNi(31)A	2, 1	0, 1	0, 3	-	-	-	20	60	-	-	-
YNaNi(71)A	1, 3	+	0, 3	-	-	-	+	100	-	-	-
YNaCr(23)A	6, 5	0, 3	0, 7	0, 3	-	-	20	47	20	-	-
YNaCr(43)A	10, 2	0, 4	0, 8	0, 6	-	+	17	33	25	-	+
YNaCr(83)A	12, 7	0, 5	1, 0	1, 0	-	+	17	33	33	-	+
YNaH	75, 3	2, 5	1, 2	8, 6	1, 4	0, 6	14	7	49	8	3
YNa	4, 2	0, 2	0, 8	+	-	+	20	80	+	-	+

+ = trazas

TABLA XVIII

Zeolitas activadas con Nitrógeno

Catalizador	Actividad x 10 ³	Rendimiento (% moles) a los 120 min.					Selectividades (%) a los 120 min.				
		TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄	TOL	MCHes	DMCPa	XIL	C ₁ -C ₄
YNaNi(22)A	1,7	+	0,4	+	-	-	+	100	+	-	-
YNaNi(31)A	2,1	0,1	0,3	-	-	0,1	20	60	-	-	20
YNaNi(71)A	2,1	+	0,5	-	-	-	+	100	-	-	-
YNaCr(23)A	6,5	0,3	0,7	0,3	-	0,2	20	47	20	-	13
YNaCr(43)A	11,8	0,5	1,0	0,7	-	0,4	19	37	26	-	15
YNaCr(83)A	12,7	0,5	1,0	1,0	-	0,5	17	33	33	-	17
YNaH	74,9	2,6	1,1	8,5	1,5	3,8	15	6	49	9	22
YNa	4,2	0,2	0,8	+	-	+	20	80	+	-	+

+ = trazas

III. 1. d. - Otras medidas de actividad.

A la vista de los resultados que se obtuvieron sobre la zeolita YNaH, se consideró conveniente el realizar algunos experimentos adicionales sobre esta zeolita y sobre la YNaH-Pt con el fin de aportar más conocimientos acerca del mecanismo de descomposición del metilciclohexano sobre este tipo de zeolitas.

Manteniendo las mismas condiciones de peso de catalizador, temperatura de reacción, flujo de metilciclohexano y relación molar H_2 (ó N_2)/MCHa que en las medidas de los dos apartados anteriores, y procediendo de forma análoga, se efectuaron los dos experimentos siguientes: en el primero se utilizó la zeolita YNaH activada con N_2 y se midió su actividad en presencia de hidrógeno; y en el segundo se empleó la zeolita YNaHPt activada con H_2 , pero en este caso la medida se efectuó en presencia de nitrógeno.

Los resultados de ambos experimentos se presentan en las Tablas XIX y XX.

TABLA XX

Zeolita YNaH activada con N₂ y reacción en presencia de H₂

Catalizador:	YNaH												
Peso de catalizador:	0,100 g												
Temperatura:	450°C												
Alimentación:	MCHa, 5,4 ml/h H ₂ , 60 ml/min.												
Tiempo de reacción (min)	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120	
MCHa convertido (% moles)	11,8	8,7	8,7	8,5									
Actividad (moles/h.g) x 10 ³	49,9	36,8	36,8	36,0	Rendimientos		Selectividades						
Distribución productos	% moles				% moles				% moles				
MCHa	86,0	89,4	89,4	89,9	0,9	0,9	0,8	0,7	8	10	9	8	
MCHes	1,1	1,0	0,9	0,8	1,2	0,9	0,8	0,6	10	10	9	7	
TOL	1,3	1,0	0,8	0,6	6,3	4,6	4,7	4,6	53	53	54	54	
DMCPa	6,9	5,1	5,1	4,8	0,6	0,3	0,4	0,4	5	4	5	5	
CHa	0,6	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	3	2	2	2	
D	0,4	0,2	0,2	0,2	0,5	0,3	0,4	0,4	4	4	5	5	
B	0,6	0,3	0,4	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	4	4	4	4	
MCPa	0,5	0,3	0,3	0,3	0,6	0,4	0,3	0,4	5	5	4	5	
CPa	0,7	0,4	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	2	1	1	1	
iso Pa	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,5	0,5	0,5	3	5	6	6	
C ₁ - C ₄	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,3	5	4	4	4	
XIL	0,6	0,3	0,3	0,3									

III. 2. - ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS ZEOLITAS YNaPt Y YNaNi(22)R

Una vez comparada la actividad de todas las zeolitas, se ha considerado de interés el estudiar más detenidamente los catalizadores YNaPt y YNaNi(22)R, y por ello sobre ambos catalizadores se ha estudiado la variación de la actividad y de la distribución de productos en función de la temperatura de reacción y del tiempo de contacto aparente o W/F.

III. 2. a. - Efecto de la temperatura de reacción.

Se ha estudiado en el intervalo 350-470°C el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión y distribución de productos para las dos zeolitas ya señaladas. Las composiciones del flujo de salida del reactor, la cantidad recogida y el metilciclohexano convertido, obtenidos a los 60 minutos de reacción, se presentan en la Tabla XXI.

Con el fin de poder estudiar mejor la zeolita YNaNi(22)R y puesto que los experimentos anteriores mostraron que esta zeolita no es muy activa a temperaturas bajas, sobre ella se

realizó también otra serie de experimentos en condiciones de reacción más severas. En este caso el intervalo de temperaturas fue 400-530°C, el peso de catalizador 0,400 g y el flujo de metilciclohexano 2,8 ml/h. Los datos obtenidos en esta serie se dan en la Tabla XXII.

Los rendimientos y selectividades de los productos principales, calculados sobre la base de los datos de las Tablas XXI y XXII se presentan en las Tablas XXIII y XXIV, respectivamente.

TABLA XXI

Variación de la actividad con la temperatura de reacción

Peso de catalizador: 0,100 g		MCHa, 27 ml/h							
Alimentación: H ₂ , 300 ml/min.									
Tiempo de reacción: 60 min.									
Catalizador	Temperatura (°C)	Distribución productos (% moles)						Cantidad reco gida (g/h)	MCHa conver tido (%)
		MCHa	TOL	MCHes	DMCPa	B C ₁ -C ₄	XIL		
YNaNi(22)R	350	100	-	-	-	-	-	20,843	-
	370	100	-	-	-	-	-	20,901	-
	380	100	-	-	-	-	-	20,708	-
	390	100	-	-	-	-	-	20,626	-
	450	97,7	1,4	0,5	0,3	0,1	+	20,763	2,3
	470	96,9	2,2	0,5	0,2	0,1	+	19,603	3,3
YNaPt	350	98,4	1,0	0,6	-	-	-	21,460	1,7
	370	93,9	5,1	1,0	-	-	-	21,293	6,3
	380	93,8	5,5	0,7	-	-	-	21,320	6,6
	390	92,6	6,3	1,1	-	-	-	20,863	7,4
	450	82,0	16,7	1,3	-	-	-	18,809	16,7
	470	77,0	21,6	1,4	-	-	-	19,059	21,4

TABLA XXII

Variación de la actividad con la temperatura de reacción

Catalizador:	YNaNi(22)R									
Peso de catalizador:	0,400 gs									
Alimentación:	MCHa, 2,8 ml/h H ₂ , 50 ml/min.									
Tiempo de reacción:	60 min.									
Temperatura (°C)	Distribución de productos (% moles)							Cantidad reco-		
	MCHa	TOL	MCHes	DMCPa	C ₁ -C ₄	B	XIL	gida (g/h)	MCHa conver-	
400	78,6	5,2	+	13,0	1,7	+	1,6	2,153	tido (%)	
450	61,7	14,4	+	16,5	4,3	+	3,1	2,160	20,9	
470	56,6	20,6	+	13,8	3,6	+	5,4	2,149	36,8	
500	54,5	30,4	+	4,4	3,8	+	6,9	2,146	42,3	
530	41,9	42,0	+	4,7	2,4	+	9,1	2,150	44,1	
									56,8	

+ = trazas

TABLA XXIII

Rendimientos y selectividades en función de la temperatura de reacción

Peso de catalizador: 0,100 g		MCHa, 27 ml/h			
Alimentación: H ₂ , 300 ml/min.					
Tiempo de reacción: 60 min.					
Catalizador	Temperatura (°C)	Rendimientos (% moles)		Selectividades (%)	
		TOL	MCHes	DMCPa	
YNaNi(22)R	350	-	-	-	-
	370	-	-	-	-
	380	-	-	-	-
	390	-	-	-	-
	450	1,4	0,5	0,3	61
YNaPt	470	2,1	0,5	0,2	64
	350	1,1	0,6	-	65
	370	5,3	1,0	-	84
	380	5,8	0,8	-	88
	390	6,3	1,1	-	85
YNaPt	450	15,5	1,2	-	93
	470	20,1	1,3	-	94

TABLA XXIV

Rendimientos y selectividades en función de la temperatura de reacción

Catalizador:	YNaNi(22)R						
Peso de catalizador:	0,400 gs						
Alimentación:	MCHa, 2,8 ml/h H ₂ , 50 ml/min.						
Tiempo de reacción:	60 min.						
Temperatura (°C)	Rendimientos (% moles)			Selectividades (%)			
	TOL	DMCPa	C ₁ -C ₄	XIL	TOL	DMCPa	C ₁ -C ₄ XIL
400	5,5	13,2	1,8	1,8	26	63	9 9
450	15,0	16,8	4,6	3,2	41	46	13 9
470	20,9	14,1	3,6	5,5	49	33	9 13
500	30,9	4,1	3,6	6,8	70	9	8 15
530	43,2	5,0	2,7	9,6	76	9	5 17

III. 2. b. - Efecto del tiempo de contacto.

También se ha estudiado en las zeolitas YNaPt y YNaNi(22)R la influencia del tiempo de contacto aparente, W/F , sobre la conversión y distribución de productos. Para ello sobre cada uno de los catalizadores se realizaron una serie de experimentos a temperatura constante y a diferentes valores de W/F .

Hay que señalar, sin embargo, que tanto la temperatura de reacción como el intervalo de W/F fueron distintos para cada catalizador, pues las medidas de actividad del apartado III. 1. b., mostraron que entre ambas zeolitas existe bastante diferencia, impidiendo, por ello, una comparación directa.

Dentro de cada serie de experimentos se mantuvo constante el flujo de metilciclohexano, así como la relación $H_2/MCHa$, y se varió solamente el peso de catalizador, W . Para el cálculo del W/F se consideró como valor de F la suma de los flujos de metilciclohexano y de hidrógeno, ambos expresados en gramos por minuto.

En el caso del catalizador YNaPt la temperatura de reacción elegida fue $390^\circ C$ y los valores de W/F que se estu-

diaron estuvieron comprendidos entre 0,2 y 1,35 min. Los resultados obtenidos con este catalizador durante un período de 6 horas de reacción se presentan en la Tabla XXV.

Las medidas efectuadas sobre el catalizador YNaNi(22)R se realizaron a la temperatura de 470°C, y el intervalo de W/F que se estudió fue de 1,5 a 20 min. Los resultados correspondientes a este catalizador, a los 60 minutos de reacción, se dan en la Tabla XXVI.

TABLA XXV

Variación de la actividad con el tiempo de contacto

Catalizador:		YNaPt				
Temperatura de reacción:		390°C				
Alimentación:		MCHa, 27 ml/h H ₂ , 300 ml/min.				
W/F (min)	tiempo reacción (h)	Cantidad recogida (g/h)	MCHa convertido (%)	Distribución de productos (% moles)		
				MCHa	TOL	MCHes
0,1	1	19,334	3,0	96,9	2,4	0,7
	2	19,349	2,0	97,8	1,8	0,4
	3	19,496	2,1	97,8	1,6	0,6
	4	19,665	2,1	97,9	1,5	0,6
	5	19,816	2,2	97,8	1,5	0,7
	6	19,573	1,6	98,4	1,1	0,5
0,2	1	19,452	2,5	97,3	2,0	0,7
	2	19,598	2,2	97,7	1,6	0,7
	3	19,318	2,2	97,6	1,5	0,9
	4	19,590	1,9	97,9	1,3	0,8
	5	19,264	1,9	97,9	1,2	0,9
	6	20,379	1,8	98,3	1,0	0,7

TABLA XXV (Continuación)

Variación de la actividad con el tiempo de contacto

W/F (min)	tiempo reacción (h)	Cantidad recogida (g/h)	MCHa convertido (%)	Distribución de productos (% moles)		
				MCHa	TOL	MCHes
0,29	1	20,863	7,4	92,6	6,3	1,1
	2	20,971	6,4	93,7	5,2	1,1
	3	20,970	5,9	94,2	4,6	1,2
	4	20,969	5,8	94,1	4,7	1,2
	5	20,959	5,5	94,5	4,4	1,1
	6	20,978	5,2	94,9	4,0	1,1
0,60	1	20,965	14,9	85,6	13,4	1,0
	2	21,353	15,0	85,7	13,3	1,0
	3	21,260	13,4	87,1	12,0	0,9
	4	21,866	12,8	88,0	11,0	1,0
	5	20,603	12,5	87,7	11,2	1,1
	6	19,822	11,0	88,6	10,4	1,0
1,35	1	20,741	29,8	70,3	28,6	1,1
	2	21,583	23,0	77,1	21,7	1,2
	3	21,331	19,3	81,1	17,6	1,3
	4	21,362	16,5	83,6	15,0	1,4
	5	21,238	13,7	86,6	11,8	1,6
	6	21,238	12,6	87,7	10,7	1,6

III. 3. - DETERMINACION DE ACIDEZ POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Con objeto de obtener información sobre la acidez y tipos de centros ácidos que presentan las zeolitas preparadas, se llevó a cabo un estudio de la adsorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo.

Siguiendo el procedimiento anteriormente explicado (apartado II. 3.) para cada una de las zeolitas se obtuvieron los espectros correspondiente a las cuatro temperaturas de evacuación siguientes: 200, 300, 400 y 450°C.

En las figuras 8 y 9 se muestran los espectros obtenidos a la temperatura de evacuación de 300°C, correspondientes a las zeolitas activadas con nitrógeno y con hidrógeno, respectivamente.

En las figuras 10 y 11 se muestra la variación de los espectros correspondientes a las zeolitas YNaH, YNaHPt, YNaNi(71)A y YNaCr(83)A con la temperatura de evacuación.

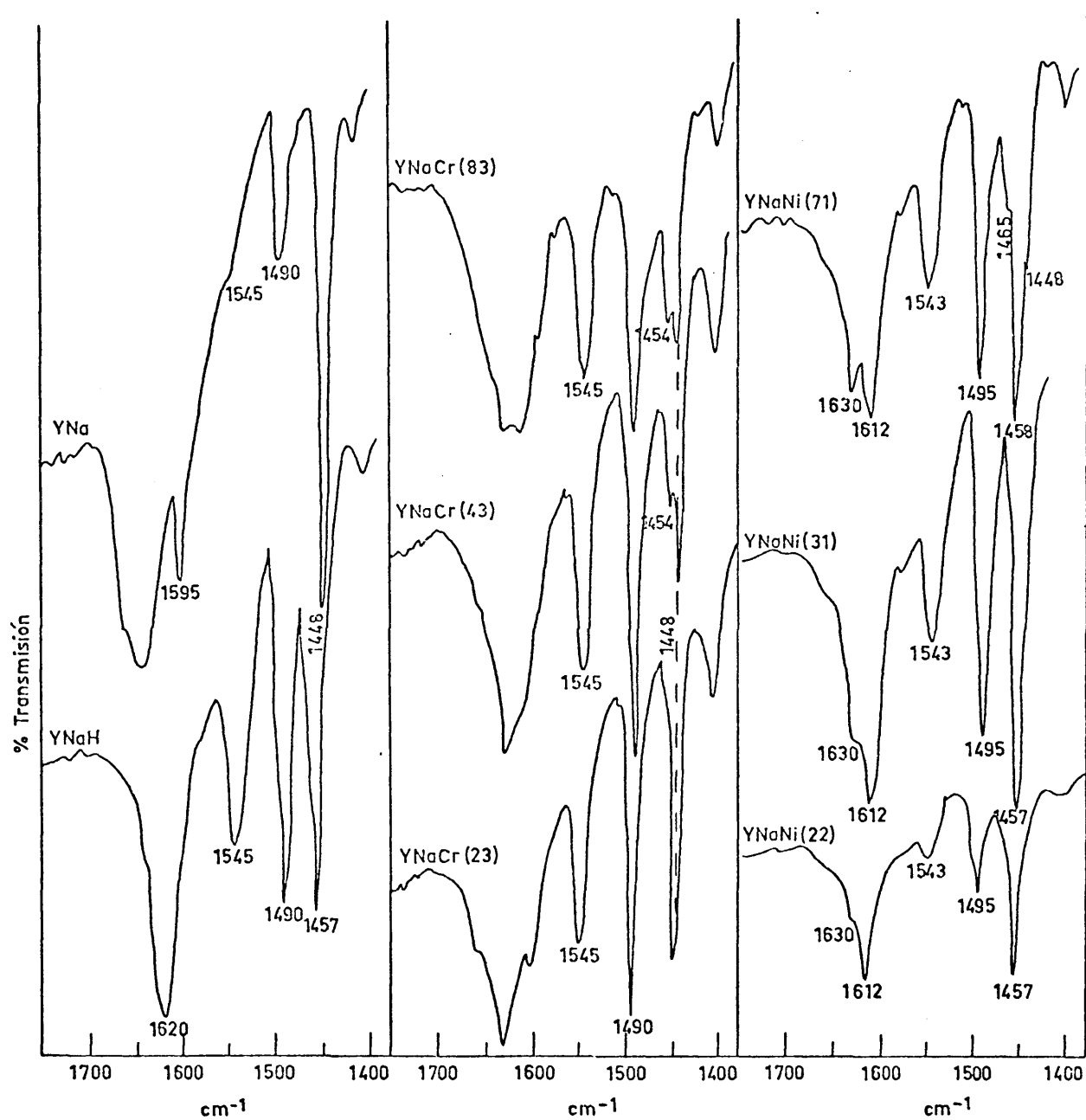


Fig. 0

Zeolitas activadas en atmósfera de N_2

Temperatura de desgasificación previa: 450°C

Temperatura de evacuación de piridina: 300°C

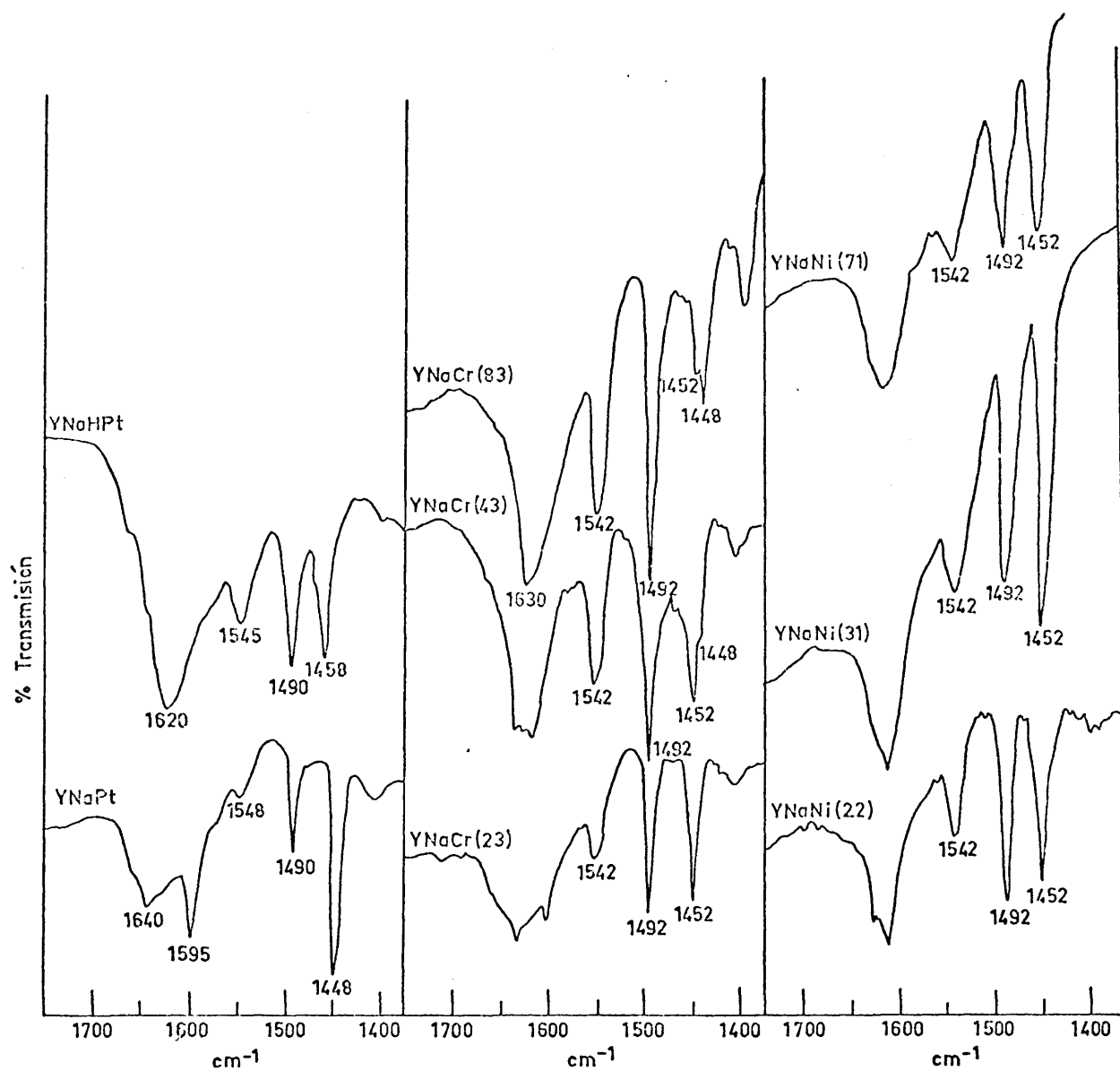


Fig. 9
 Zeolitas activadas en atmósfera de H_2
 Desgasificación previa: 450°C Evacuación piridina: 300°C

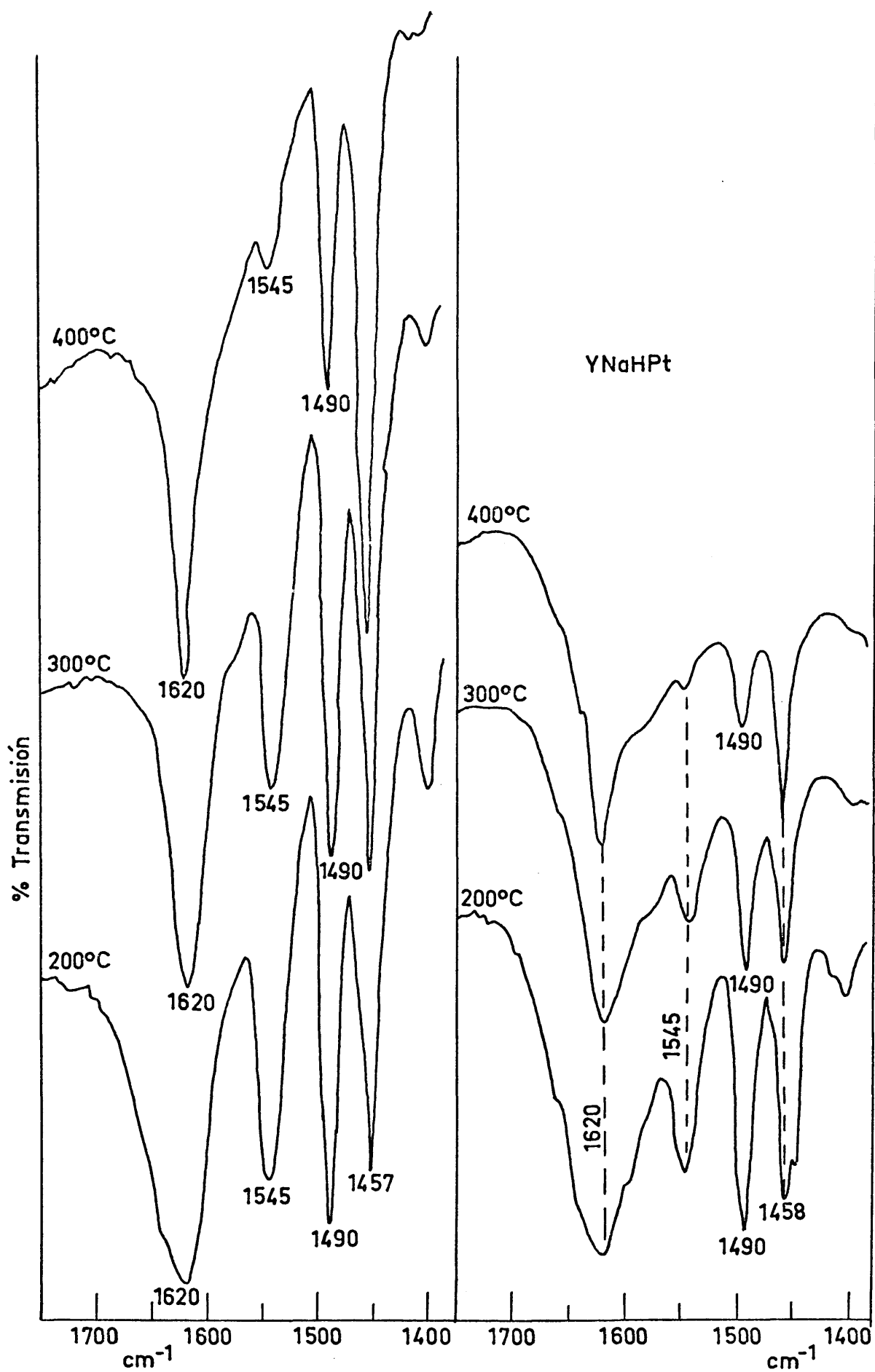


Fig.10

Zeolitas activadas en atmósfera de H_2

Tratamiento revio: 450°C. Des asificación a: 200° 300 400°C

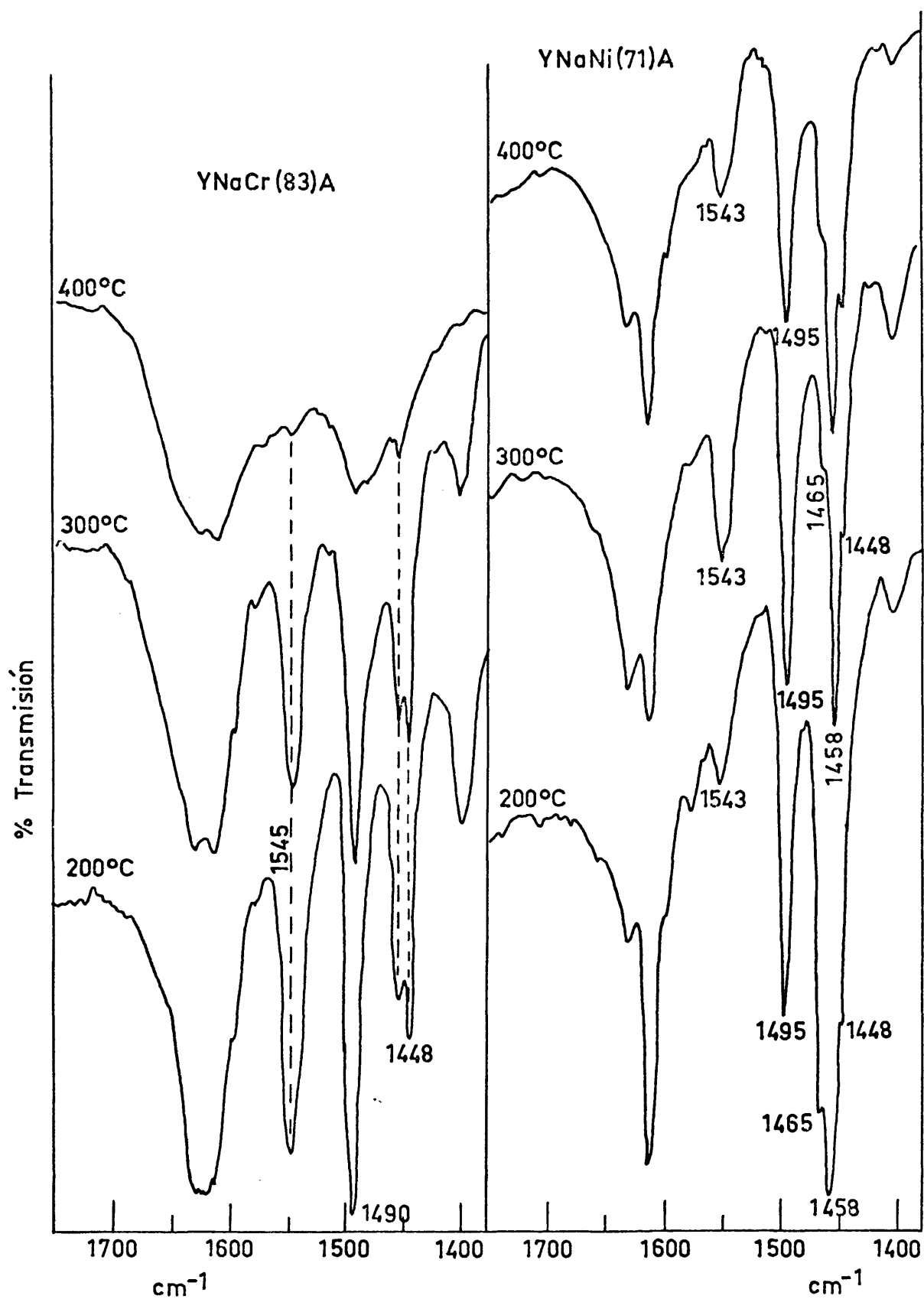


Fig.11

Zeolitas activadas en atmósfera de N_2

Tratamiento previo: 450°C; Desgasificación a: 200°, 300° y 400°C

III. 4. - ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE DESHIDROGENACION

Sobre el catalizador YNaPt se llevó a cabo un estudio cinético de la reacción de deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno, utilizando como sistema de medida el de un reactor diferencial. Esto requirió el seleccionar previamente unas condiciones de experimentación en las que las conversiones fuesen inferiores al 10%. Unos ensayos preliminares orientados a ese fin mostraron que esa condición se cumplía con pequeñas cantidades de catalizador en el intervalo de temperatura 350-390°C.

Sin embargo el problema que se presentó con este catalizador, aún trabajando en esas condiciones de baja conversión, fué su desactivación, la cual tiene lugar, principalmente, a temperaturas altas (figura 12). Con objeto de evitar esa desactivación, se ele

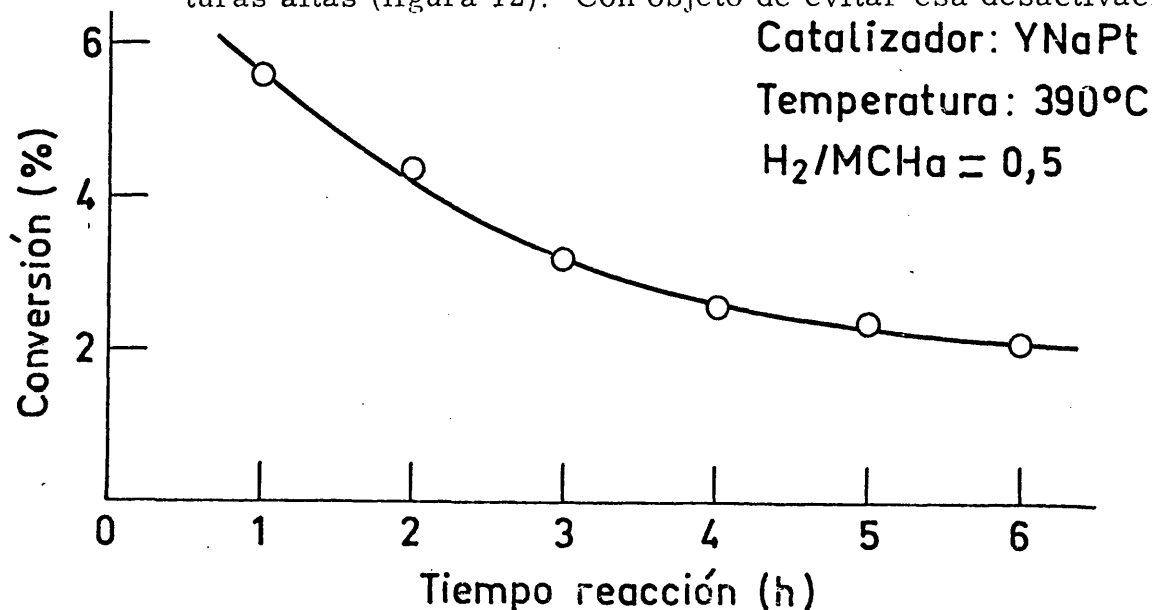


Fig. 12

vó la presión parcial de hidrógeno hasta el valor máximo posible, valor que estuvo limitado de una parte por la presión total de trabajo del aparato, pues no podía sobrepasar la atmosférica y, de otra, por tener que disponer de un intervalo de presiones parciales de metilciclohexano suficiente como para poder llevar a cabo el estudio cinético deseado.

Aún así el problema de la desactivación no pudo eliminarse totalmente y por ello, análogamente a como se hizo en las medidas de actividad de los apartados anteriores, se adoptó el criterio de realizar cada ensayo con una muestra de catalizador fresco, así como también el prolongar los ensayos durante 5 ó 6 horas e ir tomando medidas a lo largo de ese período. De esta forma se ha podido construir las curvas que marcan la evolución de la actividad del catalizador, y de ellas se han obtenido valores que corresponden al mismo tiempo de reacción

III. 4. a. - Ensayos de difusión.

Previamente a la iniciación del estudio cinético de una reacción catalítica heterogénea, es necesario determinar los

límites experimentales dentro de los cuales la velocidad de reacción medida experimentalmente se puede atribuir exclusivamente a la reacción química, y no a los diversos procesos de transferencia de materia que podrían tener lugar: difusión externa, interna e interparticular. Con objeto de eliminar estos tres tipos de difusión se realizaron varias series de experimentos en los que se estudió la variación de la reacción con el tamaño de partícula del catalizador, con el peso de éste y, finalmente, con el flujo de reactante.

Así en la figura 13 (a) se muestran los resultados obtenidos a la temperatura de trabajo más alta a estudiar, 390°C, para diferentes tamaños de partícula. En esta figura se ve que con los tamaños de grano utilizados los resultados son todos muy semejantes, por tanto se puede decir que en las condiciones ensayadas el sistema no está controlado por la difusión intraparticular o interna.

Del mismo modo, en la figura 13 (b) se muestran los resultados obtenidos con diferentes pesos de catalizador. Como puede verse, el comienzo del control de difusión interparticular se encuentra aproximadamente sobre un peso de catalizador de 300 mg.

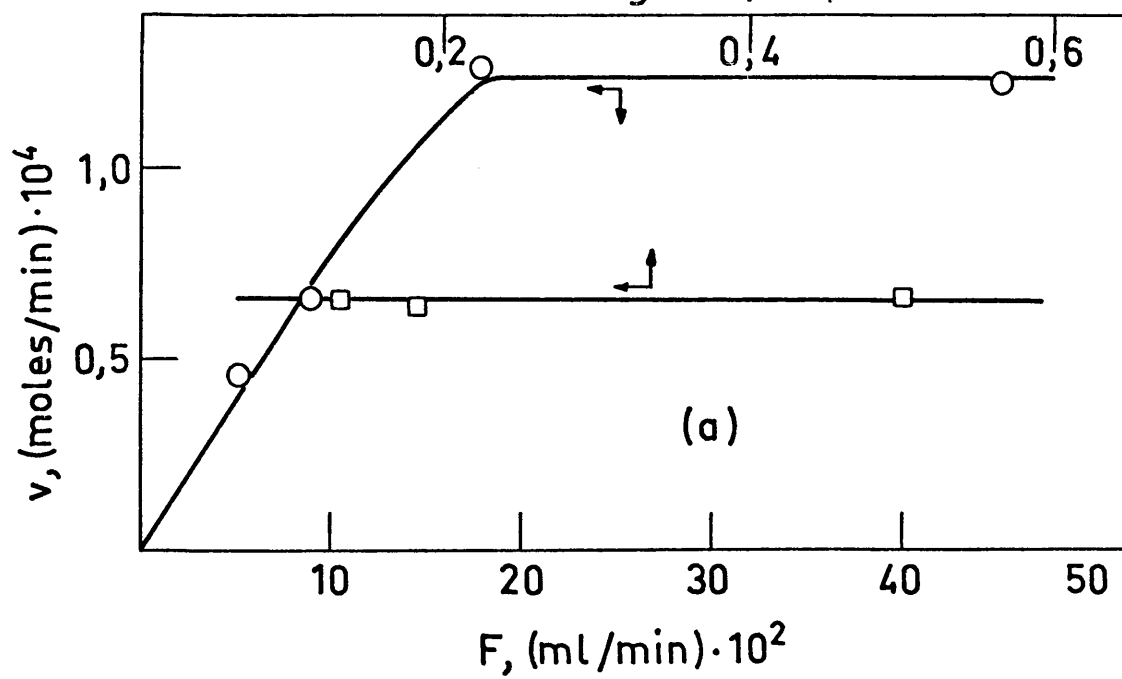
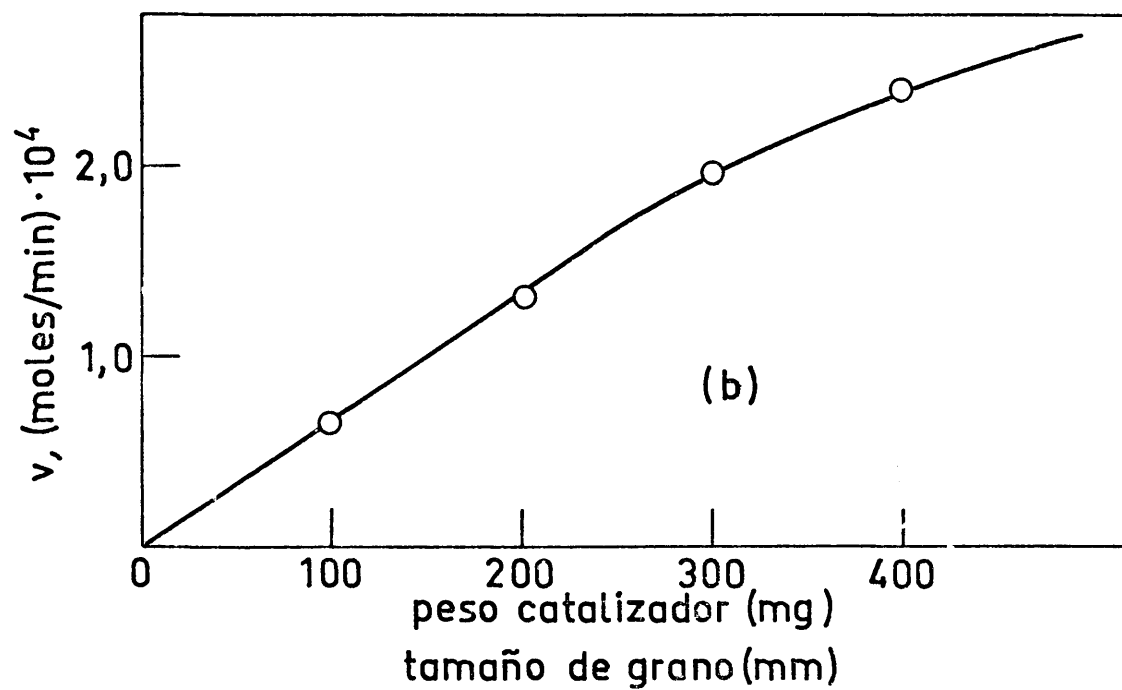


Fig. 13

Por otro lado ensayos realizados con la misma cantidad de catalizador y distintos flujos de metilciclohexano dieron los resultados que también se muestran en la figura 13 (a). Como puede observarse, hay un máximo de actividad a partir del cual ésta no depende del flujo de reactante empleado, es decir, a partir del cual la difusión externa no controla el proceso global y, por tanto, lo que se mide son velocidades iniciales.

Como resultado de todos estos ensayos de difusión realizados, las condiciones de trabajo que se eligieron son las siguientes:

flujo de reactante: 45×10^{-2} ml/min (27 ml MCHa/h)

masa de catalizador: 100 mg

tamaño de partícula: 25-35 mallas (luz de malla 0,50 mm ASTM)

Por tanto, trabajando en estas condiciones las medidas de actividad catalítica correspondientes a la cinética del proceso y los parámetros cinéticos que puedan deducirse de ellas muy probablemente no estarán afectadas por los fenómenos de difusión.

III. 4. b. - Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad.

Se efectuaron una serie de experimentos para estudiar el efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad del catalizador. Para ello se realizaron varios experimentos a la temperatura de 390°C, utilizando 0,100 g de catalizador, un flujo de metilciclohexano de 27 ml/h y con presiones de hidrógeno desde 0 a 0,71 atm.

En la Tabla XXVII se dan los resultados obtenidos, y en la figura 14 se presenta la variación de la conversión de MCHa en función del tiempo de reacción para diferentes presiones de H_2 .

Los datos de esa figura indican, en primer lugar, que la actividad de la zeolita YNaPt es muy baja sin la presencia de hidrógeno, y, por otra parte, que la velocidad de desactivación es función de la presión parcial de hidrógeno, siendo tanto menor cuanto mayor es la presión de hidrógeno. Es decir, la zeolita YNaPt mantiene mayor actividad y alcanza antes un régimen estacionario a mayor presión de hidrógeno. Este efecto se puede apreciar mejor en la figura 15, en donde se muestra

TABLA XXVII-

Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad

Catalizador:		YNaPt				
Peso de catalizador:		0,100 g				
Temperatura:		390°C				
Alimentación:		MCHa, 27 ml/h				
p _{H₂} (atm)	tiempo reacción (h)	Cantidad recogida (g/h)	Distribución de productos (% moles)			
			MCHa	TOL	MCHes	
0	1	21,300	99,8	0	0,2	
"	2	21,309	99,6	0	0,4	
"	3	21,288	99,4	0	0,6	
"	4	21,310	99,5	0	0,5	
"	5	21,279	99,5	0	0,5	
"	6	21,290	99,4	0	0,6	
0,32	1	22,249	92,8	4,2	1,4	
"	2	22,598	95,6	3,0	1,4	
"	3	22,747	96,8	1,9	1,3	
"	4	22,533	97,4	1,4	1,2	
"	5	22,533	97,6	1,2	1,2	
"	6	22,643	97,9	0,9	1,2	
0,49	1	22,073	93,9	4,8	1,3	
"	2	21,987	95,1	3,5	1,4	
"	3	21,801	95,9	2,8	1,3	
"	4	21,865	96,4	2,4	1,2	
"	5	21,898	97,1	1,8	1,1	
"	6	22,116	97,1	1,7	1,2	

TABLA XXVII (Continuación)

Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad

P_{H_2}	tiempo reacción (h)	Cantidad recogida (g/h)	Distribución de productos (% moles)		
			MCHa	TOL	MCHes
0,56	1	21,751	93,3	5,5	1,2
"	2	21,749	93,8	4,9	1,3
"	3	21,750	94,6	4,0	1,4
"	4	21,653	95,2	3,8	1,0
"	5	21,683	95,3	3,7	1,0
0,64	1	21,704	93,2	5,5	1,3
"	2	21,536	94,1	4,6	1,3
"	3	21,500	94,4	4,3	1,3
"	4	21,557	94,5	4,2	1,3
"	5	21,506	94,6	4,1	1,3
"	6	21,674	95,0	3,7	1,3
0,71	1	20,863	92,6	6,3	1,1
"	2	20,971	93,7	5,2	1,1
"	3	20,970	94,2	4,6	1,2
"	4	20,971	94,1	4,7	1,2
"	5	20,960	94,5	4,4	1,1
"	6	20,978	94,9	4,0	1,1

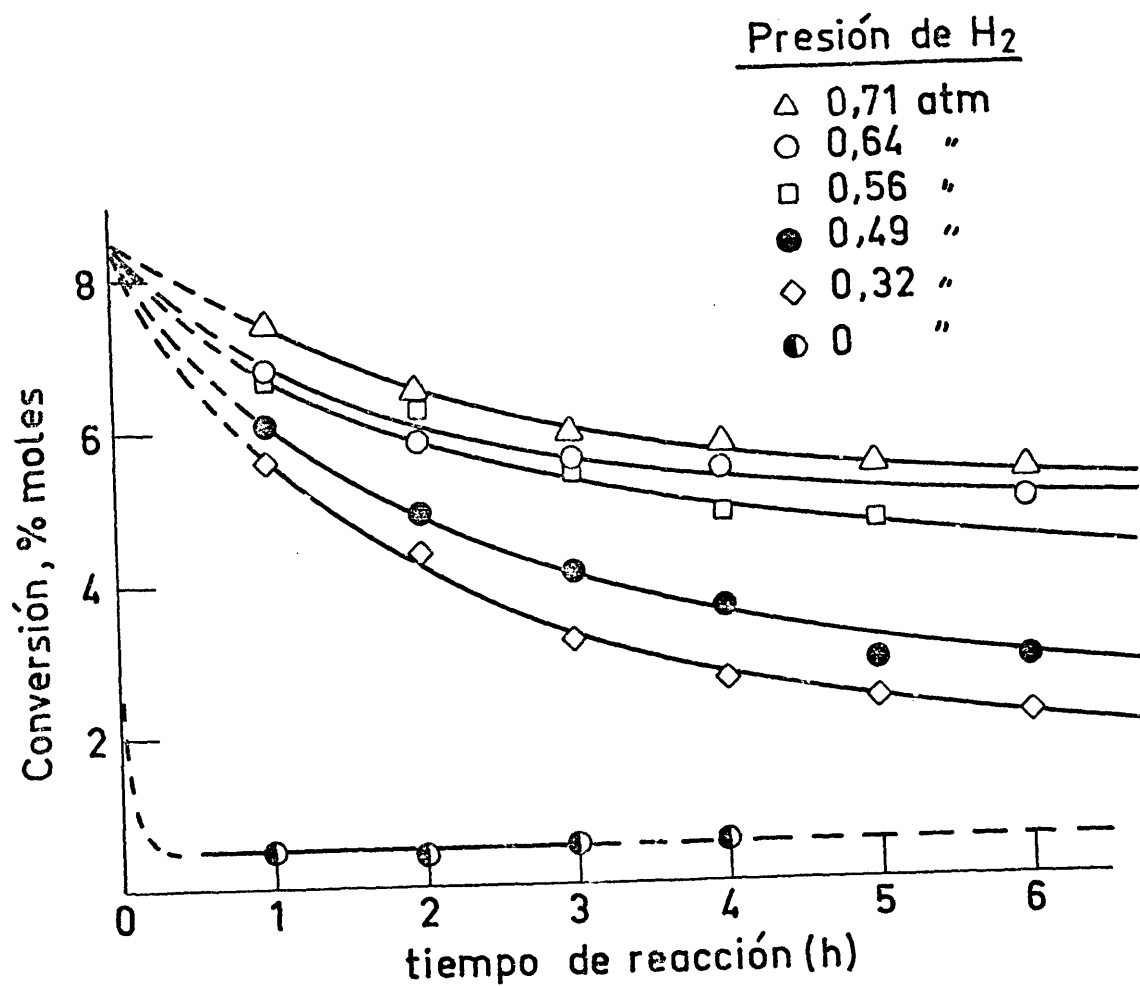


Fig.14

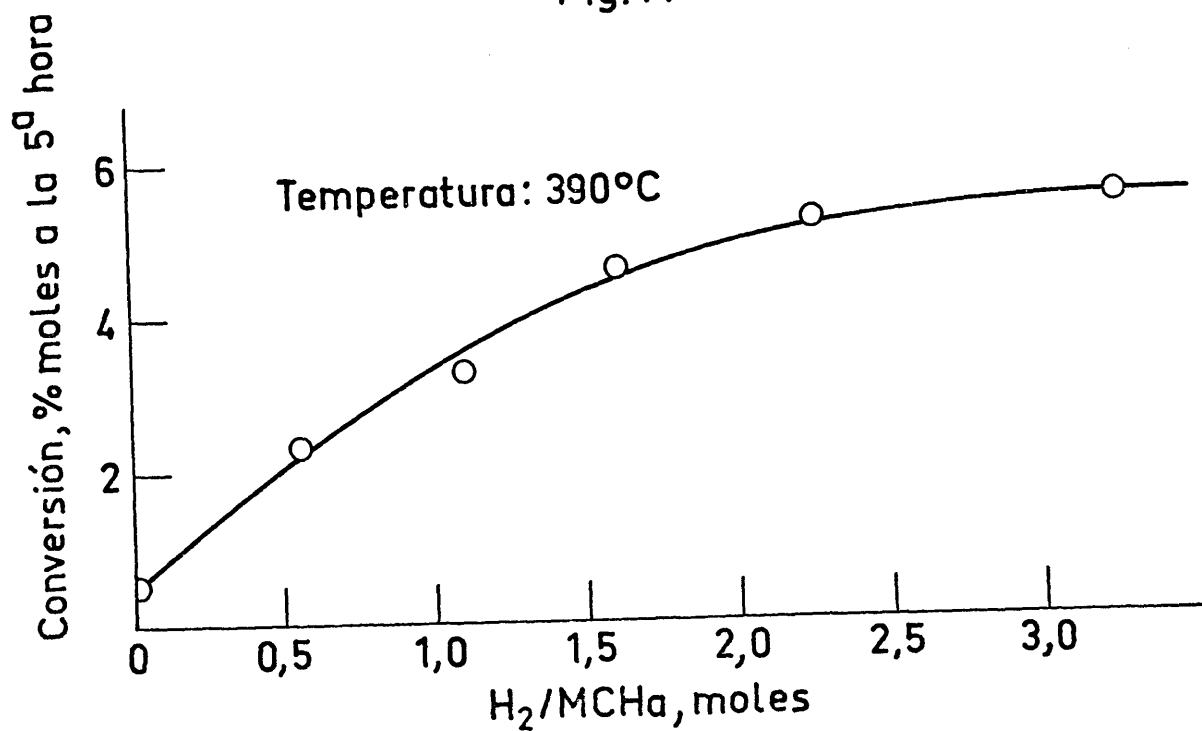


Fig.15

la variación de la conversión de metilciclohexano, tomada a la quinta hora de reacción, frente a la relación molar $H_2/MCHa$. Se observa que la conversión aumenta con la relación $H_2/MCHa$ y tiende a ser casi constante cuando el valor de esta relación es superior a 2,5.

A primera vista podría pensarse que estos resultados son contradictorios con los que cabría esperar desde el punto de vista cinético, ya que siendo el hidrógeno uno de los productos de reacción, un aumento en su presión ocasionaría una disminución en la conversión de metilciclohexano, o simplemente no le afectaría. Sin embargo esto no es así, pues parece ser que el papel principal del H_2 es el mantener limpia la superficie del catalizador, hidrogenando los productos hidrocarbonados deficientes en hidrógeno que se depositan sobre su superficie. Esto está de acuerdo con lo dado a conocer por muchos autores (1, 42-45), los cuales afirman que es indispensable la presencia del hidrógeno en este tipo de reacciones.

También se hicieron algunas experiencias con una muestra de catalizador que ya se había usado durante seis horas de reacción, y a la cual se le había dejado pasar durante toda

la noche una corriente de hidrógeno de 300 ml/h, y se comprobó que recuperaba algo de su actividad inicial, pero luego ésta decreceía nuevamente con el tiempo de reacción.

Se deduce de todos estos datos que con presiones de hidrógeno inferiores a 0,7 atm la actividad de la zeolita - YNaPt disminuye rápidamente y es función de la presión de hidrógeno, pues éste actúa eliminando o evitando la formación de compuestos precursores del carbón. Esto concuerda con los resultados de RITCHIE y NIXON (46), quienes demostraron que un catalizador de Al_2O_3 -Pt mantenía buena actividad en la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno si la conversión era tal que el hidrógeno producido en la reacción correspondía a una presión parcial superior a 0,7 atm, pues con valores por debajo de esa presión el catalizador perdía actividad poco a poco, o se desactivaba totalmente.

Como consecuencia de este efecto de "limpieza" que realiza el hidrógeno sobre la superficie del catalizador no es posible, por tanto, que en nuestras condiciones de trabajo se pudiera estudiar la influencia del hidrógeno sobre la velocidad de reacción, pues sin duda predomina aquel efecto sobre éste último. Por

esta razón todas las medidas que se exponen en los apartados siguientes tuvieron que efectuarse manteniendo constante la presión parcial de hidrógeno.

III. 4. c. - Efecto de la presión parcial de metilciclohexano sobre la velocidad de reacción.

Se ha estudiado a tres temperaturas la variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de metilciclohexano. Los experimentos se realizaron operando en las condiciones de reacción señaladas en el apartado III. 4. a., a una presión total - igual a la atmosférica y a una presión parcial de hidrógeno constante, $p_{H_2} = 0,71 \text{ atm.}$

Con el fin de poder modificar la presión parcial de metilciclohexano, manteniendo constante el flujo total de gases, se utilizó nitrógeno como gas diluyente.

Los resultados experimentales obtenidos para cada temperatura se presentan en las Tablas XXVIII, XXIX y XXX. En ellas se dan: las presiones parciales de metilciclohexano, hidrógeno y nitrógeno, p_{MCHa} , p_H , p_N , respectivamente, expresados en

atmósferas; el tiempo de reacción, t , en horas; la composición del flujo de salida del reactor, expresado en % en moles; el peso de muestra recogida, g/h, gramos por hora; y la velocidad de la reacción de deshidrogenación, v . Definiendo como velocidad de reacción la formación de tolueno, o sea, el número de moles de tolueno por minuto y gramo de catalizador.

TABLA XXVIII

Temperatura 350°C

p _{MCHa}	p _H	p _N	t	% moles			g/h	v x 10 ⁴
				MCHa	TOL	MCHes		
0,04	0,71	0,18	1	92,8	6,2	1,0	3,395	3,6
"	"	"	2	93,0	6,0	1,0	3,402	3,5
"	"	"	3	93,2	5,9	0,9	3,408	3,5
"	"	"	4	92,7	6,9	1,1	3,386	3,7
"	"	"	5	92,6	6,2	1,2	3,390	3,7
"	"	"	6	92,8	5,9	1,3	3,400	3,5
0,09	0,71	0,13	1	95,2	4,1	0,7	8,592	6,0
"	"	"	2	95,1	4,1	0,8	8,601	6,0
"	"	"	3	95,3	3,9	0,8	8,588	5,7
"	"	"	4	95,7	3,6	0,7	8,590	5,3
"	"	"	5	96,0	3,3	0,7	8,579	4,8
"	"	"	6	96,3	3,0	0,7	8,600	4,5
0,11	0,71	0,11	1	96,2	3,0	0,8	11,72	5,7
"	"	"	2	97,1	2,2	0,7	11,77	4,3
"	"	"	3	97,2	2,0	0,8	12,00	4,0
"	"	"	4	97,2	2,0	0,8	11,70	4,0
"	"	"	5	97,4	1,8	0,8	11,70	3,7
"	"	"	6	97,4	1,8	0,8	11,70	3,7
0,22	0,71	0	1	98,4	1,0	0,6	21,46	3,5
"	"	"	2	98,5	0,9	0,6	21,20	3,3
"	"	"	3	98,8	0,7	0,5	20,86	2,7
"	"	"	4	98,7	0,8	0,5	20,90	2,7
"	"	"	5	98,6	0,8	0,6	21,08	3,0
"	"	"	6	98,6	0,8	0,6	21,11	2,8

TABLA XXIX

Temperatura 370°C

p _{MCHa}	p _H	p _N	t	% moles			g/h	v x 10 ⁴
				MCHa	TOL	MCHes		
0,04	0,71	0,18	1	87,5	11,6	0,9	3,394	6,8
"	"	"	2	87,4	11,4	1,2	3,402	6,7
"	"	"	3	87,5	11,4	1,1	3,395	6,7
"	"	"	4	87,1	11,8	1,1	3,406	6,8
"	"	"	5	86,7	12,3	1,0	3,390	7,2
"	"	"	6	86,7	12,3	1,0	3,389	7,2
0,09	0,71	0,13	1	88,5	10,5	1,0	8,590	15,0
"	"	"	2	89,2	9,6	1,2	8,602	14,2
"	"	"	3	89,3	9,5	1,2	8,594	14,0
"	"	"	4	89,9	9,0	1,1	8,586	13,2
"	"	"	5	90,2	8,6	1,2	8,592	12,5
"	"	"	6	90,8	8,1	1,1	8,580	12,0
0,11	0,71	0,11	1	91,7	7,5	0,8	11,057	14,4
"	"	"	2	92,1	7,1	0,8	10,902	13,0
"	"	"	3	92,7	6,5	0,8	11,685	12,9
"	"	"	4	92,9	6,1	1,0	11,713	12,0
"	"	"	5	92,9	6,1	1,0	11,489	12,0
"	"	"	6	93,0	5,8	1,2	11,489	11,3
0,22	0,71	0	1	95,4	3,6	1,0	21,293	13,2
"	"	"	2	96,1	3,0	0,9	21,795	11,2
"	"	"	3	96,0	3,0	1,0	21,621	11,0
"	"	"	4	95,9	3,1	1,0	21,549	11,2
"	"	"	5	96,1	2,9	1,0	21,534	10,7
"	"	"	6	96,2	2,8	1,0	21,303	10,2

TABLA XXX

Temperatura 390°C

P _{MCHa}	P _H	P _N	t	% moles			g/h	v x 10 ⁴
				MCHa	TOL	MCHes		
0,04	0,71	0,18	1	75,7	23,3	1,0	3,395	13,7
"	"	"	2	74,9	24,1	1,0	3,400	14,2
"	"	"	3	75,1	23,8	1,1	3,395	14,0
"	"	"	4	75,4	23,6	1,0	3,397	13,8
"	"	"	5	75,6	23,2	1,2	3,400	13,7
"	"	"	6	76,0	22,9	1,1	3,394	13,5
0,09	0,71	0,13	1	83,8	15,1	1,1	8,579	22,2
"	"	"	2	83,3	15,5	1,2	8,570	22,8
"	"	"	3	84,2	14,8	1,0	8,600	21,7
"	"	"	4	86,2	12,7	1,1	8,590	18,7
"	"	"	5	86,6	12,3	1,1	8,574	18,0
"	"	"	6	87,4	11,5	1,1	8,590	17,0
0,11	0,71	0,11	1	85,1	13,8	1,1	10,404	24,7
"	"	"	2	85,4	13,4	1,2	10,568	24,3
"	"	"	3	86,7	12,2	1,1	10,625	22,0
"	"	"	4	88,8	10,0	1,2	10,937	18,3
"	"	"	5	89,5	9,4	1,1	10,975	17,7
"	"	"	6	89,3	9,6	1,1	10,899	17,7
0,22	0,71	0	1	93,2	5,7	1,1	20,863	20,4
"	"	"	2	93,7	5,2	1,1	20,971	18,5
"	"	"	3	94,2	4,6	1,2	20,970	16,3
"	"	"	4	94,1	4,7	1,2	20,971	16,0
"	"	"	5	94,5	4,4	1,1	20,959	15,7
"	"	"	6	94,9	4,0	1,1	20,978	14,3

III. 4. d. - Efecto de los productos de reacción sobre la velocidad de reacción.

Con el fin de estudiar la influencia de los productos sobre la velocidad de reacción, se efectuaron una serie de experimentos en los que se alimentó con mezclas de metilciclohexano y tolueno de composición variable. Las mezclas que se estudiaron correspondían a los valores 5, 15, 25 y 80% moles de tolueno, y la temperatura a la que se realizaron estos experimentos fue de 390°C.

Análogamente a como se hizo en las medidas con metilciclohexano solo, y tratando también de disminuir al máximo la desactivación, en todos estos experimentos se mantuvo constante una presión parcial de hidrógeno de 0,71 atm.

Los resultados obtenidos para distintos tiempos de reacción se dan en la Tabla XXXI.

Se ha intentado también estudiar el efecto del metilciclohexeno, para tratar de profundizar sobre el mecanismo de la reacción de deshidrogenación, ya que el metilciclohexeno es un producto intermediario que en las condiciones ensayadas aparece junto al tolueno, aunque en cantidades muy pequeñas. Para ello se reali-

zaron algunas medidas, a la temperatura de 390°C , con dos mezclas de metilciclohexano-metilciclohexenos (mezcla equimolecular del 1 y 3 metilciclohexenos) de composición 0, 5 y 3% moles de metilciclohexeno. Los resultados obtenidos con el tiempo de reacción para las dos mezclas se dan en la Tabla XXXII, junto con los de metilciclohexano solo a esa misma temperatura que se repite como elemento de comparación.

TABLA XXXI

Temperatura 390°C

p _{MCHa}	p _{TOL}	p _H	t	% moles			g/h	v x 10 ⁴
				MCHa	TOL	MCHes		
0,21	0,01	0,71	1	89,2	9,7	1,1	21,372	18,7
"	"	"	2	89,9	9,2	1,1	21,627	16,7
"	"	"	3	90,0	8,9	1,1	21,859	15,7
"	"	"	4	90,1	8,7	1,2	21,690	14,8
"	"	"	5	90,7	8,2	1,1	21,739	12,7
"	"	"	6	90,7	8,2	1,1	21,972	12,5
0,19	0,03	0,71	1	79,3	20,0	0,7	20,649	16,2
"	"	"	2	79,8	19,3	0,9	20,706	14,7
"	"	"	3	80,1	18,9	1,0	20,673	13,3
"	"	"	4	81,2	17,9	0,9	20,895	9,8
"	"	"	5	80,7	18,4	0,9	21,010	11,8
"	"	"	6	80,7	18,3	1,0	21,208	11,2
0,17	0,06	0,71	1	70,8	28,4	0,8	20,522	14,0
"	"	"	2	71,0	28,2	0,8	21,303	13,5
"	"	"	3	71,3	27,9	0,8	21,238	12,3
"	"	"	4	71,6	27,5	0,9	21,280	10,8
"	"	"	5	71,6	27,3	0,8	21,289	10,0
"	"	"	6	71,9	27,2	0,9	21,490	10,0
0,06	0,18	0,68	1	21,9	77,4	0,7	23,916	7,2
"	"	"	2	21,0	77,4	0,7	24,033	7,2
"	"	"	3	22,1	77,2	0,7	23,928	6,3
"	"	"	4	22,4	76,9	0,7	23,864	5,0
"	"	"	5	22,1	77,1	0,8	23,927	5,7
"	"	"	6	21,9	77,3	0,8	23,633	6,3

TABLA XXXII

Temperatura 390°C

p_{MCHa}	p_{MCHes}	p_H	t	% moles			g/h	$v \times 10^4$
				MCHa	TOL	MCHes		
0,22	0	0,71	1	93,2	5,7	1,1	20,863	20,4
"	"	"	2	93,7	5,2	1,1	20,970	18,5
"	"	"	3	94,2	4,6	1,2	20,970	16,3
"	"	"	4	94,1	4,7	1,2	20,971	16,0
"	"	"	5	94,5	4,4	1,1	20,959	15,7
"	"	"	6	94,9	4,0	1,1	20,978	14,3
0,22	0,001	0,71	1	93,8	4,6	1,6	19,919	15,7
"	"	"	2	94,3	4,0	1,7	20,369	14,0
"	"	"	3	94,6	3,5	1,9	20,538	12,3
"	"	"	4	95,2	3,0	1,8	20,247	10,3
"	"	"	5	95,4	2,8	1,8	20,658	9,7
"	"	"	6	95,4	2,8	1,8	20,743	9,8
0,21	0,005	0,71	1	93,8	3,3	2,9	19,981	11,2
"	"	"	2	94,5	2,6	2,9	20,253	9,2
"	"	"	3	95,1	2,0	2,9	20,170	6,8
"	"	"	4	95,8	1,8	2,9	20,170	6,0
"	"	"	5	95,5	1,6	2,4	19,969	5,3
"	"	"	6	95,4	1,5	3,1	20,172	5,0

IV. - CALCULOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

IV. - CALCULOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

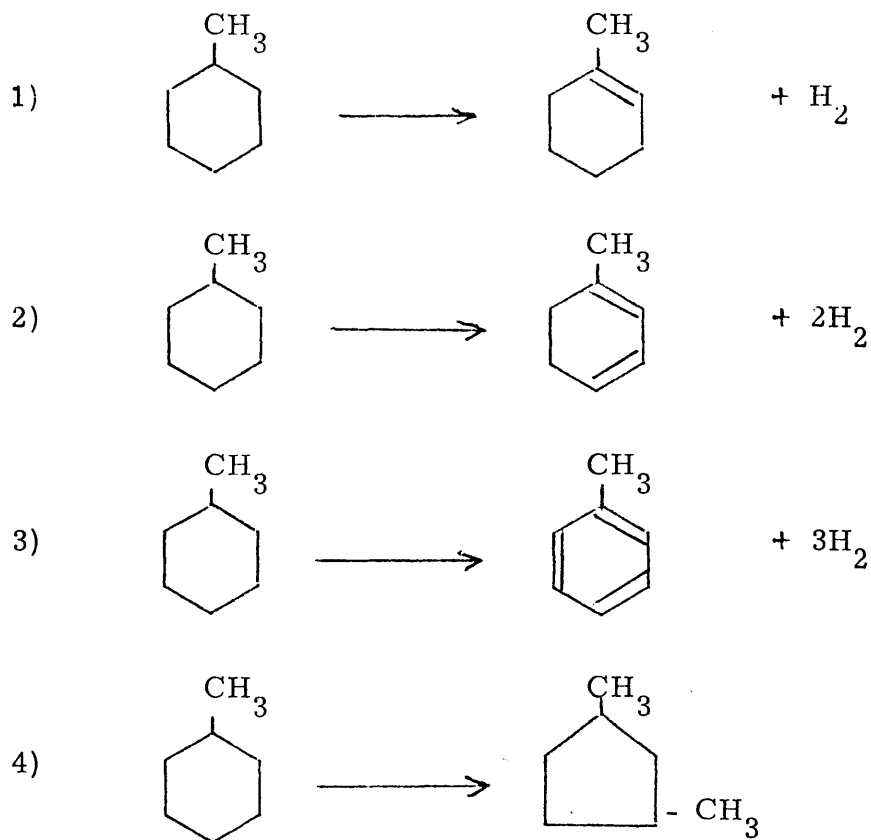
En el presente capítulo se examinan y discuten los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores utilizados.

Para ello se ha seguido el criterio de presentar primeramente el cálculo de las constantes de equilibrio y unas consideraciones termodinámicas acerca de las principales reacciones que tienen lugar sobre estos catalizadores. Después se examinan los resultados del estudio de adsorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo, para pasar a continuación a discutir las medidas de actividad de los dos grupos de catalizadores, ayudados por la información que nos ha proporcionado la adsorción de piridina sobre su acidez. Luego, siguiendo el orden mantenido en el capítulo anterior, se discuten los datos de las medidas realizadas sobre las zeolitas YNaPt y NaNi(22)R al variar la temperatura de reacción y el tiempo de contacto y, finalmente, se analiza el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación.

IV. 1. - CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

Como paso previo al comienzo del trabajo experimental, se efectuó un estudio termodinámico de algunas de las reacciones que pueden ocurrir en presencia de metilciclohexano e hidrógeno en el intervalo de temperatura 300-500°C.

Las reacciones consideradas son las siguientes:



Las relaciones que se han usado son las conocidas expresiones termodinámicas siguientes:

$$a) \quad \frac{\partial \Delta H_T^0}{\partial T} = \Delta C_p; \text{ de donde } \Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3$$

$$b) \quad \frac{\partial \Delta S_T^0}{\partial T} = \frac{\Delta C_p}{T}; \text{ de donde } \Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + a \ln T + bT + \frac{c}{2} T^2$$

$$c) \quad \Delta F_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

$$d) \quad \Delta F_T^0 = -RT \ln K_p; \text{ de donde } \log. K_{p_T} = \frac{-\Delta F_T^0}{4,58 T}$$

Para el cálculo de ΔF_T^0 y, por tanto K_p , es necesario conocer ΔH_T^0 , ΔS_T^0 y la expresión de ΔC_p en función de T para el reactante y para cada uno de los productos de la reacción. Estos valores se han calculado utilizando el método de contribución de grupos descrito por ANDERSON, BEYER y WATSON, y modificados los valores por BROWN (47). Los valores obtenidos se dan en la Tabla XXXIII, algunos de los cuales se han comprobado -

con los datos del ROSSINI (48)

TABLA XXXIII

(Metilciclohexano)

Grupo	ΔH_{298}° ($\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$)	ΔS_{298}° ($\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}\text{K}}$)	C_p (cal/mol $^{\circ}\text{K}$)		
			a	b x 10 ³	c x 10 ⁶
ciclohexano	-29,43	71,28	-11,53	139,65	-52,02
-CH ₃ (1 $^{\circ}$)	-7,56	10,78	2,13	18,66	-5,71
metil- ciclohexano	-36,99	82,06	-9,40	158,31	-57,73

TABLA XXXIII

(Tolueno)

Grupo	$\Delta H_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta S_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}\text{K}} \right)$	$C_p \text{ (cal/mol } ^{\circ}\text{K)}$		
			a	b x 10 ³	c x 10 ⁶
benceno	19, 82	64, 34	-4, 20	91, 30	-36, 63
-CH ₃ (1°)	-7, 87	12, 08	0, 78	16, 68	-5, 41
tolueno	11, 95	76, 42	-3, 42	107, 98	-42, 04

TABLA XXXIII

(Metilciclohexeno)

Grupo	$\Delta H_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta S_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}\text{K}} \right)$	$C_p \text{ (cal/mol } ^{\circ}\text{K)}$		
			a	b x 10 ³	c x 10 ⁶
ciclohexano	-29, 43	71, 28	-11, 53	139, 65	-52, 02
-CH ₃ (1°)	-7, 56	10, 78	2, 13	18, 66	-5, 71
= (2, 3)	26, 72	-0, 28	-2, 02	-10, 42	3, 83
metilci- clohexeno	-10, 27	81, 78	-11, 42	147, 89	-53, 90

TABLA XXXIII

(Metilciclohexadieno)

Grupo	$\Delta H_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta S_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}\text{K}} \right)$	$C_p \text{ (cal/mol } ^{\circ}\text{K)}$		
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
ciclohexano	-29,43	71,28	-11,53	139,65	-52,02
-CH ₃ (1°)	-7,56	10,78	2,13	18,66	-5,71
= (2,3)	26,72	-0,28	-2,02	-10,42	3,83
= (2,2)	28,39	-1,19	-3,57	0,14	1,08
metilciclo- hexadieno	18,12	80,59	-14,99	148,03	-5,82

TABLA XXXIII

(1, 3, dimetilciclopentano)

Grupo	$\Delta H_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta S_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}\text{K}} \right)$	$C_p \text{ (cal/mol } ^{\circ}\text{K)}$		
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
ciclopentano	-18,46	70,00	-9,02	109,28	-40,23
-CH ₃ (1°)	-7,04	11,24	1,87	17,55	-6,68
-CH ₃ (1°, 1-3) cis	-6,43	6,43	0,28	21,97	-9,18
1,3 dimetilci- clopentano	-31,93	87,67	-6,87	148,80	-56,09

TABLA XXXIII

(Hidrógeno)

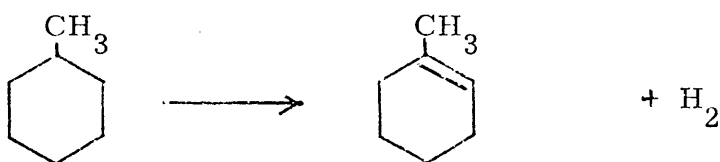
ΔH_{298}°	= 0,00
ΔS_{298}°	= 31,22 (cal/mol °K)
C_p	= 6,62 + 0,81 x 10 ⁻³ T (cal/mol °K)

Con los valores calculados anteriormente se puede formar la Tabla XXXIV.

TABLA XXXIV

Compuesto	$\Delta H_{298}^{\circ} (\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$	$\Delta S_{298}^{\circ} (\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}\text{K}})$	C_p (cal/mol °K)
metilciclohexano	-36,99	82,06	-9,40+158,31x10 ⁻³ T-57,73x10 ⁻⁶ T ²
tolueno	11,95	76,42	-3,42+107,98x10 ⁻³ T-42,04x10 ⁻⁶ T ²
metilciclohexeno	-10,27	81,78	-11,42+147,89x10 ⁻³ T-53,90x10 ⁻⁶ T ²
dimetilciclo-pentano	-31,93	87,67	-6,87+148,80x10 ⁻³ T-56,09x10 ⁻⁶ T ²
hidrógeno	0,00	31,22	6,62 + 0,81 x 10 ⁻³ T

A partir de los valores de la Tabla XXXIV se han calculado ΔH_T^0 y ΔS_T^0 ; y después utilizando las expresiones anteriormente señaladas se han obtenido ΔF_T^0 y K_p para cada una de las reacciones consideradas. Como ejemplo, a continuación se expone con cierto detalle el caso de la reacción 1):



a) Cálculo de ΔH_T^0

a la temperatura de 298°K:

$$\Delta H_{298}^0 = -10,27 - (-36,99) = 26,72 \text{ (Kcal/mol)}.$$

$$\Delta S_{298}^0 = 81,78 + 31,22 - 82,06 = 30,94 \text{ (cal/mol)}$$

$$\Delta a = 4,60$$

$$\Delta b \times 10^3 = -9,61$$

$$\Delta c \times 10^6 = 3,83$$

$$\Delta C_p = 4,60 - 9,61 \times 10^{-3}T + 3,83 \times 10^{-6}T^2$$

a una temperatura T°K:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + aT + 1/2 bT^2 + 1/3 cT^3$$

$$\Delta H_o^o = 25743 \text{ (calculada con el valor de } \Delta H_{298}^o \text{)}$$

$$\text{de donde } \Delta H_T^o = 25743 + 4,60T - 4,80 \times 10^{-3}T^2 + 1,28 \times 10^{-6}T^3$$

b) Cálculo de ΔS_T^o

$$\Delta S_T^o = \Delta S_o^o + a \ln T + bT + \frac{c}{2} T^2$$

$$\Delta S_o^o = 7,50 \text{ (calculada con el valor de } \Delta S_{298}^o \text{)}$$

$$\Delta S_T^o = 7,50 + 10,58 \log T - 9,61 \times 10^{-3}T + 1,92 \times 10^{-6}T^2$$

c) Cálculo de ΔF_T^o

$$\Delta F_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$$

$$\Delta F_T^o = 25743 - 2,90T + 4,81 \times 10^{-3}T^2 - 0,64 \times 10^{-6}T^3 - 10,58T \log T$$

d) Cálculo de $\log K_p$

$$\log K_p = \frac{-\Delta F_T^o}{2,3 RT}$$

$$\log K_p = \frac{-5596,3}{T} + 0,63 - 1,05 \times 10^{-3}T + 0,14 \times 10^{-6}T^2 + 2,3 \log T$$

Empleando esta expresión se puede construir la

Tabla XXXV.

TABLA XXXV

Reacción metilciclohexano \longrightarrow metilciclohexeno + H₂

t °C	T °K	log K _p	K _p
300	573	-3,06	8,7 x 10 ⁻⁴
350	623	-2,52	3,0 x 10 ⁻³
370	643	-2,22	6,0 x 10 ⁻³
380	653	-2,09	8,3 x 10 ⁻³
390	663	-1,96	11,0 x 10 ⁻³
400	673	-1,83	1,5 x 10 ⁻²
500	773	-0,70	2,0 x 10 ⁻¹

Otras reacciones que presentan mucho interés son la 3) y la 4). La primera porque lleva a la obtención de tolueno, y la segunda a dimetilciclopentanos. Procediendo del mismo modo se ha efectuado el cálculo para estos dos casos. Así, para la reacción 3) se encontraron las expresiones siguientes:

$$\Delta H_T^0 = 43228 + 25,84T - 23,95 \times 10^{-3} T^2 + 5,23 \times 10^{-6} T^3$$

$$\Delta S_T^0 = -45,21 + 59,43 \log T - 47,90 \times 10^{-3} T + 7,84 \times 10^{-6} T^2$$

$$\Delta F_T^0 = 43228 + 71,05T + 23,95 \times 10^{-3} T^2 - 2,61 \times 10^{-6} T^3 - 59,43T \log T$$

$$\log K_p = \frac{-9397,4}{T} - 15,45 - 5,21 \times 10^{-3} T + 5,67 \times 10^{-7} T^2 + 12,92 \log T$$

Con la expresión última se obtienen los valores de la Tabla XXXVI.

TABLA XXXVI

Reacción metilciclohexano \longrightarrow tolueno + 3H₂

t °C	T °K	log K _p	K _p
300	573	1,10	1,3 x 10
350	623	2,55	3,6 x 10 ²
370	643	3,09	1,2 x 10 ³
380	653	3,37	2,4 x 10 ³
390	663	3,64	3,4 x 10 ³
400	673	3,70	5,0 x 10 ³
500	773	6,30	2,0 x 10 ⁶

Para el caso de la reacción 4), se encontraron las siguientes expresiones:

$$\Delta H_T^o = 4714 + 2,53T - 4,76 \times 10^{-3}T^2 + 0,55 \times 10^{-6}T^3$$

$$\Delta S_T^o = -6,06 + 5,82 \log T - 9,51 \times 10^{-3}T + 0,82 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta F_T^o = 4714 + 8,59T + 4,75 \times 10^{-3}T^2 - 0,27 \times 10^{-6}T^3 - 5,82T \log T$$

$$\log K_p = \frac{-1031,5}{T} - 1,88 - 1,04 \times 10^{-3}T + 5,91 \times 10^{-8}T^2 + 1,27 \log T$$

Aplicando esta última expresión se puede obtener la Tabla XXXVII.

TABLA XXXVII

Reacción metilciclohexano \longrightarrow dimetilciclopentano

t °C	T °K	log K _p	K _p
300	573	-0,77	1,7 x 10 ⁻¹
350	623	-0,62	2,4 x 10 ⁻¹
370	643	-0,57	2,7 x 10 ⁻¹
380	653	-0,54	2,9 x 10 ⁻¹
390	663	-0,51	3,1 x 10 ⁻¹
400	673	-0,50	3,2 x 10 ⁻¹
500	773	-0,30	5,0 x 10 ⁻¹

Del examen de las Tablas XXXV, XXXVI y XXXVII, se deduce que aún a temperaturas altas la deshidrogenación a metilciclohexeno está poco favorecida, mientras que la reacción de deshidrogenación a tolueno y la de isomerización a dimetilciclopentano pueden tener lugar en bastante extensión dentro del intervalo de temperaturas elegido, estando mucho más favorecida la deshidrogenación que la isomerización. Además, los valores de ΔH_{298}° nos indican que la reacción de formación de tolueno es altamente endotérmica; por consiguiente, los aumentos de la temperatura de reacción favorecerán mucho más esta reacción que la de isomerización a dimetilciclopentanos, la cual tiene un valor de ΔH_{298}° relativamente pequeño.

Desde el punto de vista del equilibrio de la reacción, es también evidente que la formación de tolueno se favorecerá tanto más cuanto menor sea la presión parcial de hidrógeno.

IV. 2. - ACIDEZ SUPERFICIAL DE LAS ZEOLITAS

Puesto que la mayoría de las reacciones que se tratan en este trabajo son conocidas como reacciones que tienen lugar

en presencia de catalizadores ácidos, es importante determinar si las zeolitas usadas presentan acidez y cuál es la naturaleza de esa acidez.

Un medio para obtener esta información lo proporcionan los estudios de acidez mediante la quimisorción de sustancias de carácter básico, tales como el amoníaco, la piridina o la piperidina. Estas moléculas tienen la propiedad de interaccionar con los centros ácidos Brönsted, con los centros ácidos Lewis y con los cationes, dando lugar a diferentes especies detectables por espectroscopía de infrarrojo.

La adsorción de piridina da lugar a varias bandas en la región del espectro $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Entre las más importantes se encuentran la de $1542 - 1545 \text{ cm}^{-1}$, asignada a los iones piridinio o centros ácidos Brönsted con piridina, y la de $1451 - 1454 \text{ cm}^{-1}$, atribuída a la coordinación de la piridina con los ácidos Lewis. Por esta razón, al examinar los espectros se ha dedicado especial atención a estas bandas, así como a aquellas atribuíbles a coordinación de la piridina con los cationes.

De igual modo que en otras partes de esta Memoria, se discutirán separadamente las zeolitas que fueron activadas

con hidrógeno de las que lo fueron con nitrógeno.

IV. 2. a. - Acidez de las zeolitas activadas con N_2

Como puede verse en la figura 8, donde se presentan los espectros de este grupo de zeolitas a la temperatura de evacuación de $300^\circ C$, en la zeolita sódica original destacan una intensa banda a 1448 cm^{-1} y otra a 1595 cm^{-1} , que por lo general se asignan a piridina coordinada con los iones sodio. Se observa también un pequeño hombro a 1545 cm^{-1} , que parece indicar una pequeña acidez Brönsted, quizá producida por deficiencia catiónica o por impurezas.

Al sustituir la mayoría de los iones Na^+ originales por los iones NH_4^+ y obtener la zeolita YNaH aparecen claramente dos fuertes bandas a 1457 y 1545 cm^{-1} , aparte de la 1490 cm^{-1} y las de la región $1620 - 1623\text{ cm}^{-1}$ que también aparecen en la zeolita sódica. Esa banda a 1457 cm^{-1} la asignamos, como generalmente se hace, a los centros Lewis coordinados con piridina, y la 1545 cm^{-1} a los iones piridinio o centros Brönsted con piridina.

En el caso en el cual los iones Na^+ se intercambian por los iones Cr^{+3} , como es el de las zeolitas YNaCr, se observa que siguen manteniéndose las bandas $1448, 1490 \text{ cm}^{-1}$ y las de la región $1620 - 1630 \text{ cm}^{-1}$. Se destaca de forma clara la presencia de la banda 1545 cm^{-1} , así como la de 1630 cm^{-1} , en las tres zeolitas de cromo, especialmente en la zeolita de mayor intercambio, lo que indica la existencia de gran número de centros ácidos Brönsted. Se observa también que en las zeolitas YNaCr(23)A y YNaCr(43)A aparece un pequeño hombro, aproximadamente a 1454 cm^{-1} , que es más intenso en la YNaCr(83)A, y que muy probablemente sea debida a la coordinación de la piridina con los iones cromo. De todos modos esa banda podría también enmascarar una pequeña banda producida por posibles centros Lewis.

En las zeolitas de níquel destacan una banda a 1543 cm^{-1} , atribuible a centros ácidos Brönsted, y cuya intensidad parece aumentar con el grado de intercambio, así como la 1630 cm^{-1} que también va ligada a ese tipo de centros. Otra banda importante es la $1457 - 1458 \text{ cm}^{-1}$, que se podría asignar a la piridina coordinada a los iones níquel, igual que la 1512 cm^{-1} . En la zeolita YNaNi(71)A se destaca también la banda a 1448 cm^{-1} , asign

nada a la piridina coordinada a los iones sodio, y que sólo aparece como un pequeño hombro en las otras dos zeolitas de níquel. Algo semejante sucede con la banda 1465 cm^{-1} , la cual aparece bien definida sólo en la zeolita YNaNi(71)A, y que bien pudiese ser piridina coordinada a los centros Lewis.

Se observa también que hay un aumento de la frecuencia en la banda correspondiente a la piridina coordinada a los cationes, pues en las de cromo aparece a 1454 cm^{-1} y en las de níquel a 1457 cm^{-1} , lo cual parece indicar una interacción más fuerte de la piridina con los iones Ni^{+2} .

IV. 2. b. - Variación de los espectros con la temperatura de desgasificación.

En la figura 10 se muestra la evolución del espectro de infrarrojo de la piridina adsorbida a las temperaturas de evacuación de 200, 300 y 400°C para las zeolitas YNaH e YNaH-Pt. Se puede observar que en general en ambas zeolitas la evolución es muy semejante, la banda a 1545 cm^{-1} , asignada a centros Brönsted, es muy fuerte a 200°C y decrece al aumentar la tempera

ratura de evacuación, pero a 400°C aún permanece. Sin embargo la banda a 1620 cm^{-1} , generalmente asignada a ácidos Brönsted y Lewis, parece que no se ve afectada por la temperatura, mientras que la banda correspondiente a los centros Lewis, $1457 - 1458\text{ cm}^{-1}$, aumenta con la temperatura como cabe esperar.

Análogamente, en la figura 11 se muestra la variación del espectro con la temperatura de evacuación para el caso de las zeolitas YNaNi(71)A y YNaCr(83)A, cuyo comportamiento se puede también hacer extensivo a las otras zeolitas que tienen un grado de intercambio menor, si bien con intensidades también menores. Como puede verse, en la zeolita YNaCr(83)A todas las bandas decrecen con la temperatura, y a 400°C prácticamente han desaparecido tanto la banda correspondiente a los centros Brönsted como la de coordinación de la piridina con el Cr^{+3} . Sin embargo en la zeolita YNaNi(71)A se observa que al pasar de 200°C a 300°C parece que aumenta la banda a 1543 cm^{-1} , la asignada a los centros Brönsted, y después a 400°C decrece, pero a esta temperatura su intensidad es aún bastante grande, lo cual indica que los centros ácidos Brönsted de las zeolitas de níquel son más fuertes que los correspondientes de la zeolita de cromo. De igual modo, la banda a 1465 cm^{-1} , que se ha conside-

rado como piridina coordinada a centros Lewis, es observable a 400°C.

IV. 2. c. - Acidez de las zeolitas activadas con H₂

Con el fin de que se pueda hacer una comparación con las del grupo anterior, en la figura 9 se presentan, en las mismas condiciones, los espectros de infrarrojo de la piridina adsorbida sobre las zeolitas activadas con H₂.

Comparando esta figura con la 8 se puede observar que al depositar platino sobre la zeolita YNa aparece bien definida una pequeña banda a 1548 cm⁻¹ y otra a 1640 cm⁻¹, que pudieran asignarse ambas a la presencia de acidez Brönsted, producida por los protones que se originan en la reducción del platino mediante la reacción:



De igual modo, al depositar el platino sobre la zeolita YNaH se aprecia que el número de bandas que aparecen es prácticamente el mismo, y las intensidades relativas de sus bandas son semejantes. Tal vez se podría decir que la 1458 cm^{-1} , asignada a coordinación con centros Lewis, decrece un poco, y también podría pensarse que hay un pequeño aumento de la frecuencia de esa banda.

Comparando el espectro de la zeolita YNaPt y el de la YNaHPt se aprecia, desde luego, la aparición de la banda 1458 cm^{-1} y la desaparición de la 1448 cm^{-1} , que es lo que cabe esperar ya que el platino no parece introducir más que una pequeña acidez Brönsted.

En el caso de las zeolitas de cromo activadas en presencia de hidrógeno, se siguen observando las mismas bandas que las que aparecen cuando esas zeolitas se activaron en presencia de nitrógeno. Es clara la banda a 1542 cm^{-1} , que atribuimos a los centros ácidos Brönsted, quizá ligeramente desplazada a una frecuencia menor, y que parece aumentar su intensidad relativa con el grado de intercambio de la zeolita. También aparece la 1452 cm^{-1} , que suponemos correspondiente a la coor

dinación de la piridina con los iones cromo, pero ligeramente desplazada a una frecuencia menor, y que decrece al aumentar el contenido en cromo de la zeolita. Por ahora, la interpretación de esto no parece fácil pues en la bibliografía los estudios sobre zeolitas con cromo son muy escasos y hasta el momento no se disponen de datos que indiquen la localización de los iones Cr^{+3} , ni tampoco cómo se comportan estas zeolitas tanto al deshidratarlas como al activarlas en diferentes atmósferas.

Con respecto a las zeolitas de níquel se aprecia en todas ellas la existencia de una banda a 1542 cm^{-1} , que podría asignarse a los centros ácidos Brönsted. También aparecen la de 1492 cm^{-1} y las de la región $1620 - 1630\text{ cm}^{-1}$, que ya se han discutido.

Sorprende, sin embargo, la banda 1452 cm^{-1} , que por su posición induce a pensar que se trata de piridina coordinada a cationes, en este caso Ni^{+2} . Si se piensa que estas zeolitas han sido activadas con hidrógeno a una temperatura a la que normalmente los iones Ni^{+2} se reducen a níquel metal, no debería aparecer, en principio, esa banda. Una explicación posible que se podría ofrecer es que todos los iones Ni^{+2} no se hayan reducido a

níquel, y aún exista una cierta proporción de estos iones después de la activación con H_2 . De todos modos son necesarias otras pruebas adicionales, pues en este caso no se puede descartar la posibilidad de que el níquel metálico sufriese, por efecto de la interacción con la zeolita, una modificación de su estado electrónico, semejante a la que se ha sugerido para el platino (29) o se ha observado para el paladio (49) soportados sobre zeolitas. Se puede pensar que por efecto de esa deficiencia de electrones del níquel se originase la mencionada banda; además, ésta presenta una frecuencia ligeramente menor que la que corresponde a los iones Ni^{+2} - coordinados con la piridina, observada en las zeolitas de níquel activadas con nitrógeno.

IV. 3. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

Se ha dicho anteriormente que en este estudio los iones sodio de la zeolita original se intercambiaron por los cationes Pt^{+2} , Ni^{+2} y Cr^{+3} , y después se activaron en presencia de H_2 ó de N_2 . El tratamiento con N_2 no da lugar a cambios en la valencia

del níquel y cromo contenidos en las zeolitas; por tanto, con este grupo de zeolitas se puede estudiar el efecto de dos cationes de transición de diferente valencia. Lógicamente se originan así dos zeolitas con propiedades ácidas distintas, las cuales se comparan catalíticamente con una zeolita netamente ácida, como es la YNaH.

Sin embargo, el tratamiento con H_2 a la temperatura de $530^\circ C$ es suficiente para que los iones Pt^{+2} y Ni^{+2} , que contienen inicialmente las zeolitas, pasen al estado metálico, dando lugar a lo que se denominan catalizadores bifuncionales, en los que el metal actúa de forma diferente a como lo hace cuando está como catión.

En el caso de las zeolitas de cromo, los potenciales redox indican que el Cr^{+3} no presenta tendencia a pasar a un estado de oxidación menor, y menos aún a cromo metálico, por lo que este catalizador no se puede considerar del mismo tipo que los que se obtienen con el platino y níquel. Es posible, sin embargo, que el tratamiento con H_2 ó N_2 pueda introducir otras diferencias, en el sentido de distinta localización

de los iones cromo, y que esto pueda influir en su conducta catalítica.

A continuación se intenta poner de manifiesto las diferencias que se han encontrado en las zeolitas ensayadas, y aunque las zeolitas de cromo activadas con hidrógeno no son catalizadores semejantes a los de platino y níquel de ese grupo, se ha preferido mantenerlos dentro de él y conservar la división adoptada anteriormente.

IV. 3. a. - Actividad y selectividad de las zeolitas activadas
con H₂

En la figura 16 se ha representado la varia
ción de la actividad con el tiempo de reacción para cada cata
lizador, y se puede ver claramente que la mayoría de los ca-
talizadores se desactivan en el transcurso de la reacción, tan
to más rápidamente cuanto más activo es el catalizador. Se ob
serva también que en esas condiciones, y sin tener en cuenta la diferencia en contenido en metal de los catalizadores, la -
actividad por gramo de catalizador decrece en el orden siguiente:

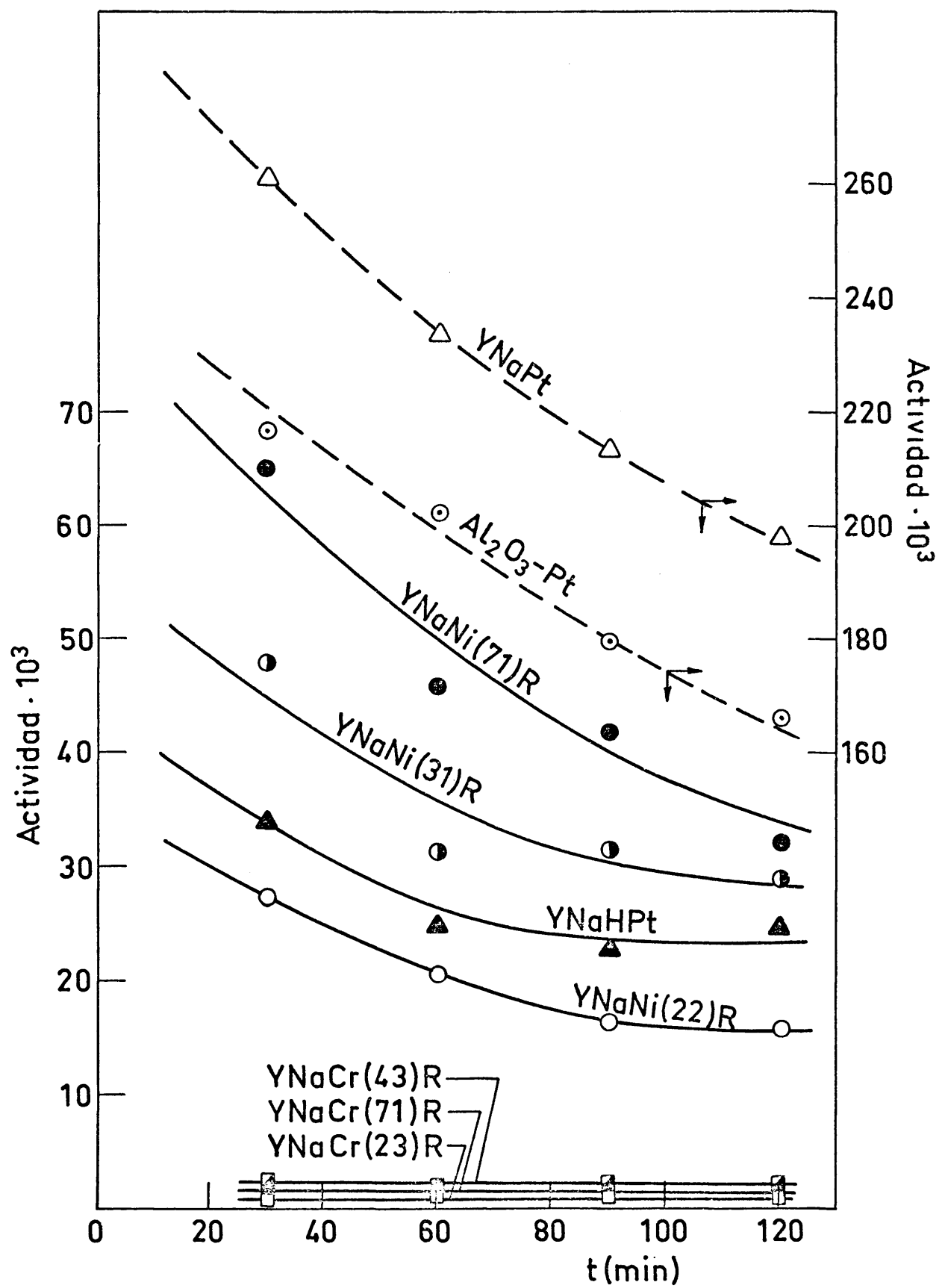
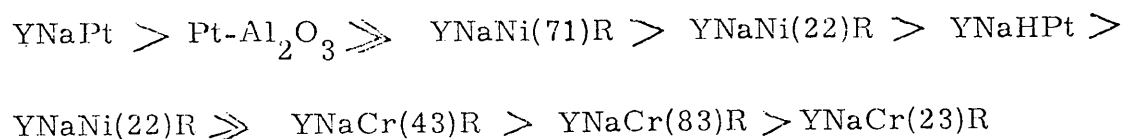


Fig.16



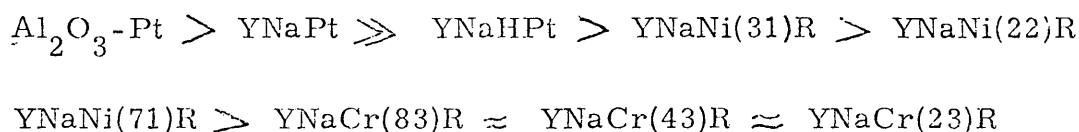
Ahora bien, cuando se calcula la actividad por gramo de metal, por ejemplo a los treinta minutos de reacción - (Tabla XXXVIII), se ve que el orden de actividad es bastante diferente.

TABLA XXXVIII

Actividad a los 30 min. de reacción

Catalizador	Contenido metal % peso	MCHa transformado x 10 ²	
		moles/h x g cat	moles/h x g metal
YNaNi(22)R	2, 1	2, 8	1, 3
YNaNi(31)R	3, 0	4, 8	1, 6
YNaNi(71)R	6, 8	6, 5	1, 0
YNaCr(23)R	1, 3	0, 1	0, 1
YNaCr(43)R	2, 5	0, 3	0, 1
YNaCr(83)R	4, 7	0, 2	0, 1
YNaPt	0, 5	26, 1	52, 2
Al ₂ O ₃ -Pt	0, 35	21, 7	62, 0
YNaHPt	0, 5	3, 4	6, 8

Basándose en los datos de esa tabla se tiene el siguiente orden de actividad decreciente:



Como puede observarse los catalizadores más activos siguen siendo los de platino, tanto el platino soportado sobre alúmina como sobre zeolita sódica, si bien en orden inverso al anterior; a continuación con bastante menor actividad el YNaHPt; después los de níquel y, finalmente, los de cromo.

Al comparar entre sí los catalizadores que con tienen platino hay que considerar que los tres se diferencian en el tipo de soporte y que dos de ellos tienen, además, distinto peso de platino. Por tanto, teniendo en cuenta estas diferencias, los resul tados obtenidos nos indican que el efecto de las características del soporte es mucho más importante que la cantidad de platino. Así, entre el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ y la zeolita YNaPt existe una notable diferencia no sólo en el peso de platino sino también en el tipo de soporte, si bien ambos se caracterizan por ser poco ácidos, y, sin embargo, sus actividades se diferencian tan sólo en un 15%, aproxi-

madamente. Por el contrario, los catalizadores YNaPt e YNaHPt poseen el mismo peso de platino y el mismo tipo de soporte, pero una acidez muy diferente, y la actividad del primero es aproximadamente ocho veces mayor que la del segundo.

De esto se deduce que las características ácidas del soporte influyen directa o indirectamente sobre la actividad catalítica medida. En efecto, como ya se ha visto anteriormente (apartado IV. 2. c.), las medidas por espectroscopía de infrarrojo mediante adsorción de piridina han mostrado que la zeolita YNaHPt posee gran número de centros ácidos, mientras que la YNaPt posee relativamente muy pocos; por tanto, parece lógico pensar, en principio, que la actividad de estas zeolitas está de alguna forma relacionada con su acidez.

No se puede, sin embargo, precisar de qué forma la acidez influye para modificar la actividad total de estas zeolitas, pues para ello habría que estudiar muy detenidamente las características superficiales de los catalizadores y prestar especial atención al estado de dispersión del platino, información que por ahora no disponemos. No obstante, considerando otros estudios que aparecen en la bibliografía, cabe apuntar algunas ideas

que podrían contribuir a aclarar las diferencias de actividad encontradas.

Es posible, por ejemplo, aunque no muy probable, que tanto el catalizador YNaPt como el YNaHPt posean inicialmente actividades muy semejantes, pero que la presencia en la zeolita YNaHPt de mayor número de centros ácidos, y quizá más fuertes, lleve a promover más rápidamente el proceso de desactivación, como demostró BRIDGES y col. (50) al estudiar el efecto del potasio sobre un catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la deshidrogenación de ciclohexano.

Otra posibilidad a considerar, bastante más probable, es que las características ácidas del soporte influyan sobre la reducción del metal o sobre su grado de dispersión. Pues es interesante señalar, por ejemplo, que RICHARDSON (31) puso de manifiesto el efecto de la acidez de los soportes, entre ellos zeolitas, en la reducción de los iones Ni^{+2} a níquel metálico. Por otro lado, CUSUMANO y col. (51) encontraron, precisamente estudiando la deshidrogenación de ciclohexano, que un catalizador de platino sobre alúmina es seis veces más activo que otro con igual peso de platino depositado sobre sílice-alúmina, y al mismo tiempo.

po que el área del platino soportado sobre alúmina es diez veces mayor que la del platino sobre sílice-alúmina; por tanto, estos autores atribuyeron la mayor actividad a la mayor dispersión del metal.

Hay que señalar también que aparte de este efecto de la acidez sobre la reducibilidad y sobre la dispersión del metal, está también el debatido problema de la interacción del soporte y del metal, que ha sido puesto de manifiesto por varios autores. Así, por ejemplo, TAYLOR y col. (52) encontraron que el níquel soportado sobre sílice o alúmina es más activo que soportado sobre sílice-alúmina y lo atribuyen a la influencia del soporte. Más recientemente, FIGUERAS y col. (49, 53) y DALLA y BOUDART (29) confirman este efecto del soporte sobre el metal estudiando catalizadores de Pt o Pd sobre soportes de diferente acidez (algunos de ellos zeolitas), pero con igual grado de dispersión del metal; sin embargo, estos autores encuentran una secuencia de actividad que crece con la acidez del soporte o, lo que es igual, con la presencia de centros oxidantes, pues según ellos se crea una deficiencia electrónica sobre el metal al interaccionar éste sobre esos centros oxidantes del soporte.

Desde este punto de vista de la influencia del soporte sobre el metal, nuestros resultados sobre YNaPt y YNaHPt parecen concordar con los de TAYLOR y col. (52), pero no así con los de los últimos autores mencionados (49, 53) y (29); por tanto, creemos que el efecto que ponen de relieve nuestros resultados pudiera ser bastante más complejo, pues como veremos posteriormente sobre la zeolita YNaHPt podría coexistir otro mecanismo, distinto del bifuncional, para las reacciones de isomerización y de deshidrogenación.

En cuanto a las zeolitas con níquel, los resultados de actividad muestran que todas ellas son menos activas - que las que contienen platino. Esto concuerda perfectamente, como ya es sabido, con lo que ocurre sobre los catalizadores bifuncionales clásicos de níquel o platino soportados sobre alúmina o sílice-alúmina.

Se puede ver también que el aumento del contenido en metal no lleva a un incremento continuo de su actividad por gramo de metal, sino que ésta alcanza un valor máximo en la zeolita de contenido de níquel intermedio. Esa falta de linealidad puede ser debida a dos efectos diferentes: de una parte la relati-

va preferencia de los iones Ni^{+2} por la posición I de las zeolitas (54) y la mayor dificultad para reducir los iones Ni^{+2} de esas posiciones, y de otra la emigración del níquel metálico hacia la superficie externa, así como el tamaño de sus cristales.

Se puede pensar que con alto contenido en níquel se forman agregados cristalinos en la superficie externa del catalizador, dando lugar a una disminución de la actividad por gramo de metal. No tenemos suficiente evidencia experimental de este hecho; sin embargo, se puede señalar que en otros trabajos también se ha encontrado una disminución de la actividad específica al aumentar la concentración de níquel en zeolitas tipo A y X. Así, por ejemplo, PENCHEV y col. lo han observado al estudiar la deshidrogenación de ciclohexano y la hidrogenólisis de n-hexano (30), así como también SELINA y WENCKE en la hidrogenación de benceno (55), de mostrando que el fenómeno está relacionado con el tamaño de los cristales.

Por otro lado, se ha señalado ya anteriormente, en el estudio por espectroscopía de infrarrojo, que en las zeolitas de níquel activadas con hidrógeno sigue apareciendo una banda a la frecuencia de 1452 cm^{-1} , la cual se atribuye generalmente a la -

coordinación de la piridina con los cationes Ni^{+2} ; por tanto, surgen algunas dudas sobre si en las condiciones de activación con hidrógeno se ha conseguido la reducción total de todos los iones Ni^{+2} . Y de ser cierto este supuesto habría que considerar la fracción de níquel reducido para cada catalizador, que muy probablemente sería diferente en cada caso.

Con respecto a las zeolitas con cromo, se ve claramente (Fig. 16) que su actividad es muy pequeña, casi despreciable, y que los productos que se forman son principalmente de deshidrogenación y algo de isomerización (Tabla VI).

En un principio cabe pensar que esa pequeña actividad se deba a la zeolita de partida, es decir a la propia zeolita sódica, la cual se probó a esa misma temperatura, pero en presencia de N_2 , y dió una actividad del mismo orden que las de cromo. Sin embargo, ésto no parece ser así, puesto que se observa un ligero aumento de la actividad cuando se incrementa el contenido en cromo de las zeolitas, lo que induce a pensar que el cromo tiene cierto papel promotor. Asimismo se aprecian algunas diferencias de selectividad entre las zeolitas de cromo y la de sodio.

De todos modos, los resultados sobre las zeolitas de cromo parecen bastante lógicos, puesto que en este caso no existen los centros metálicos capaces de deshidrogenar y, por tanto, tampoco cabe la posibilidad de que tenga lugar la reacción de isomerización a través del mecanismo clásico de los catalizadores bifuncionales. Esa pequeña actividad de las zeolitas de cromo se podría explicar por medio de un mecanismo de tipo radical, al igual que en la zeolita sódica, o también a través de un mecanismo como el que se propone en el apartado siguiente, que como veremos posteriormente sólo requiere la presencia de centros ácidos. La existencia de éstos ha sido confirmada anteriormente en el estudio de adsorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo, y en donde parece observarse que la acidez aumenta con el contenido de cromo.

Es interesante señalar también que ninguna de las zeolitas de cromo se desactivan con el tiempo de reacción, y esto puede estar relacionado con la ausencia de centros metálicos capaces de deshidrogenar fuertemente.

En relación con la distribución de productos, se puede ver, de los datos presentados en las Tablas VIII a XI,

que tanto el catalizador comercial como el YNaPt son practicamente 100% selectivos a tolueno, mientras que, por el contrario, el catalizador YNaHPt produce una amplia gama de productos, entre los que predomina el dimetilciclopentano.

El comportamiento del YNaHPt, en cuanto a productos de reacción, responde perfectamente, lo mismo que el de las zeolitas de níquel, al de un catalizador típicamente bifuncional, puesto que además de los centros metálicos del platino se ha demostrado, por espectroscopía de infrarrojo, la presencia de centros ácidos Brönsted y Lewis. Es por ello por lo que junto a la reacción de deshidrogenación a metilciclohexenos y tolueno, - también tienen lugar reacciones de isomerización, de craqueo y de demetilación, e incluso una pequeña formación de xileno a través de la desproporción del tolueno producido, que es una reacción típica de catalizadores ácidos (56). Evidentemente las reacciones predominantes son las de isomerización y deshidrogenación. Además, en este mismo sentido, se señala que la selectividad a dimetilciclopentano en el catalizador YNaHPt es algo superior a la de las zeolitas con níquel, como cabe esperar por ser aquel más ácido que estos últimos.

Por otro lado, si observamos la figura 17, se ve que la desactivación no produce variaciones en las selectividades de ninguna de las zeolitas de platino, pues se mantienen constantes con el tiempo de reacción; sin embargo, en las de níquel se encuentra que conforme se incrementa el contenido de este metal la selectividad a dimetilciclopentano aumenta con el tiempo de reacción, igual que la de los metilciclohexenos, mientras que la de tolueno va disminuyendo. Esto se aprecia claramente en la zeolita YNaNi(71)R. Una posible explicación a este hecho pudiera estar en el mecanismo de desactivación o envenenamiento.

IV. 3. b. - Actividad y selectividad de las zeolitas activadas con N₂

Los datos de actividad correspondientes a este grupo de zeolitas se presentan gráficamente en la figura 18. Puede observarse que a la temperatura de reacción ensayada la zeolita más activa es la YNaH, la cual inicialmente se desactiva un poco y después mantiene una actividad constante y muy elevada con relación al resto de ese grupo.

Las zeolitas de níquel presentan buena actividad al comienzo de la medida, aunque menores que la YNaH, pero su

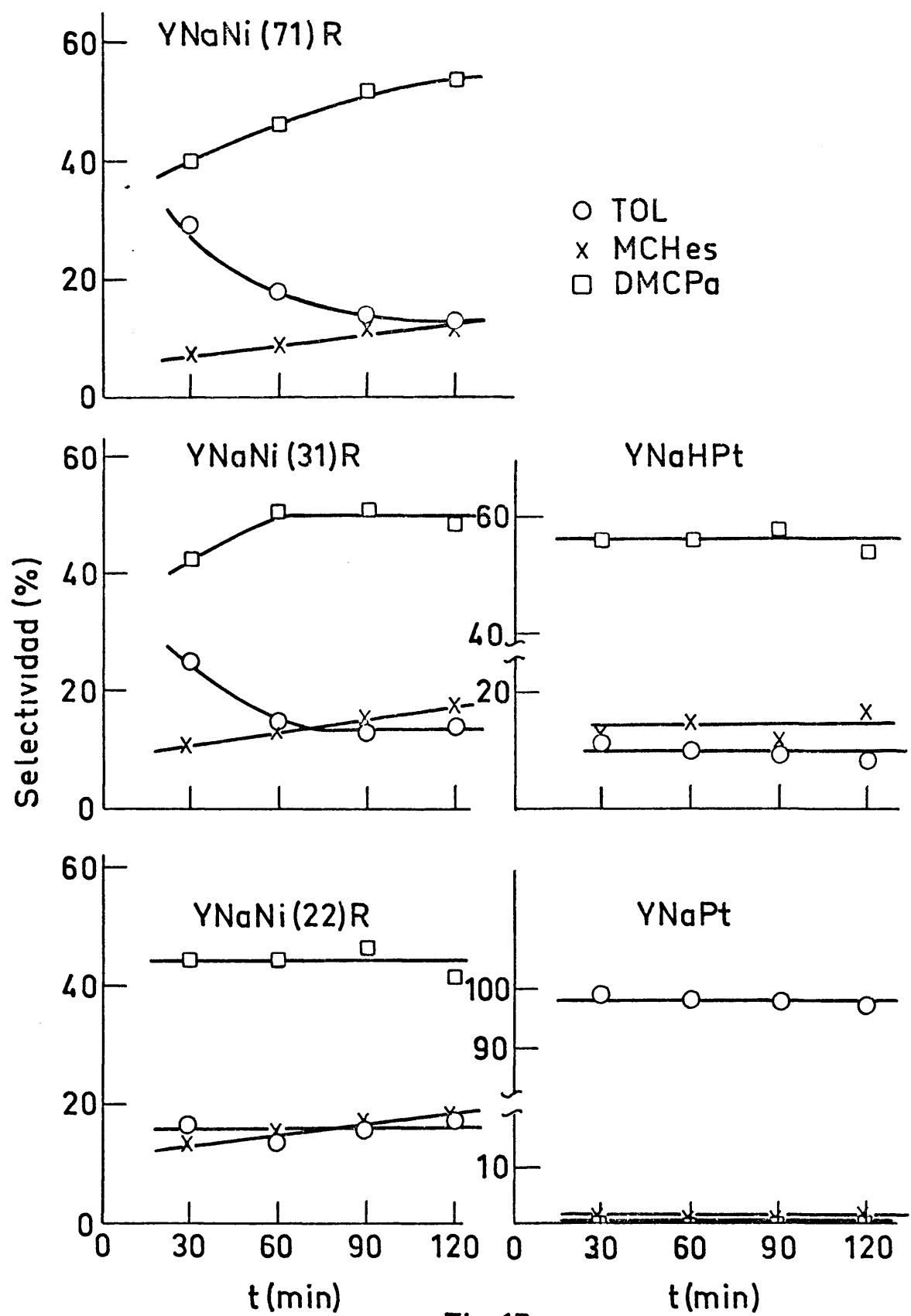


Fig.17

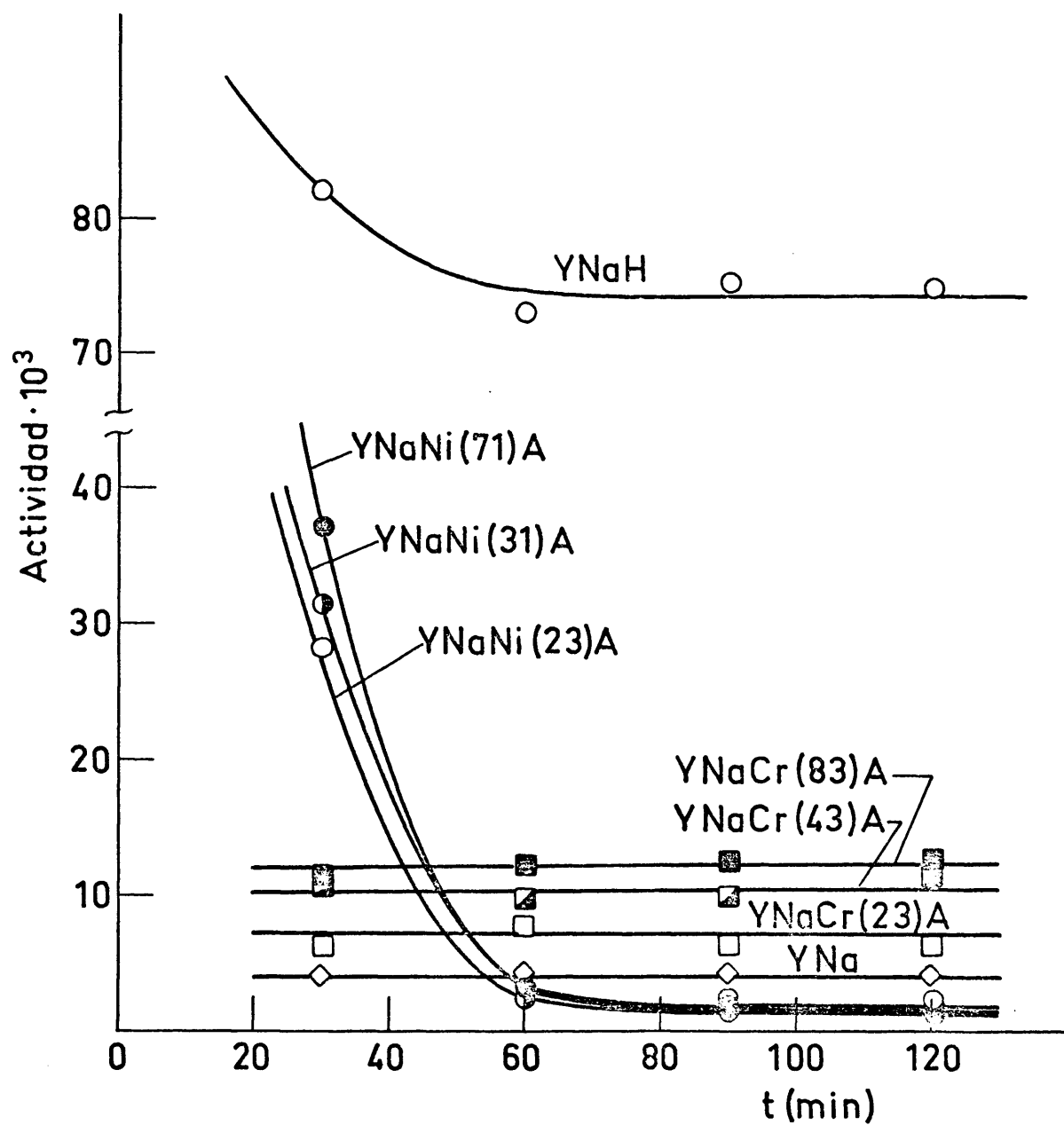


Fig. 18

actividad decrece tan brúscamente que a los 60 minutos de reacción la conversión es ya menor del 1%, y a partir de ese momento ésta se mantiene constante. Las zeolitas de cromo presentan, sin embargo, actividades muy pequeñas y no parecen desactivarse durante la reacción.

Comparando entre sí las actividades de las tres zeolitas de níquel cuando su actividad tiene un valor apreciable, por ejemplo a los 30 minutos, se observa que al aumentar el % de intercambio incrementa la actividad total.

Esta misma correlación entre grado de intercambio y actividad parece que se cumple también en las zeolitas de cromo, como puede observarse en la figura 18 al comparar las posiciones relativas de las curvas correspondientes a estas zeolitas.

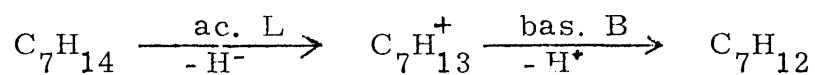
Examinando la distribución de los productos de reacción se observa (Tablas XV a XVIII), en general, que todas las zeolitas de este grupo son poco selectivas, pues dan productos de deshidrogenación, de isomerización y de craqueo. Se aprecia, pues, que en la zeolita YNaH la reacción predominante

es la de isomerización y después la de deshidrogenación, mientras que en las zeolitas de níquel y en las de cromo la reacción principal es la deshidrogenación.

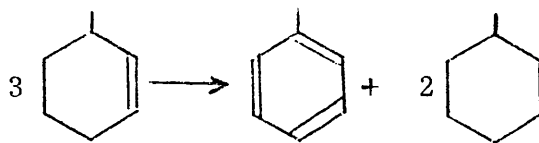
Dado que estas zeolitas de níquel contienen este elemento en la forma catiónica, sorprende, en principio, la cantidad de tolueno y metilciclohexenos que se producen. Y más aún - en la zeolita YNaH que es un catalizador ácido que no posee ningún componente deshidrogenante, ni inicialmente tampoco puede producirlo por reducción durante la reacción, como podría pensarse que sucede en las zeolitas de níquel. Como, por otra parte, se observa que la zeolita sódica original presenta también una pequeña actividad deshidrogenante (vease Tabla XIV), que sigue manifestándose aún utilizando muestras de zeolita sódica lavada con acetato sódico para eliminar posibles impurezas de la zeolita de partida, todo ello induce a creer que el mecanismo de deshidrogenación no es el clásico de los catalizadores de deshidrogenación, sino más bien de tipo iónico, puesto que se trata de catalizadores ácidos.

Se puede pensar, por tanto, que el mecanismo para la deshidrogenación del metilciclohexano podría ser de la for

ma siguiente: primeramente sobre un centro ácido Lewis se crea, por abstracción del ión hidruro, el ión carbonio $C_7H_{13}^+$, y después este ión carbonio pierde un protón sobre un centro básico Brönsted y origina el metilciclohexeno.



Una vez formado el metilciclohexeno, la formación de tolueno podría fácilmente explicarse por reacción de transferencia de hidrógeno del tipo

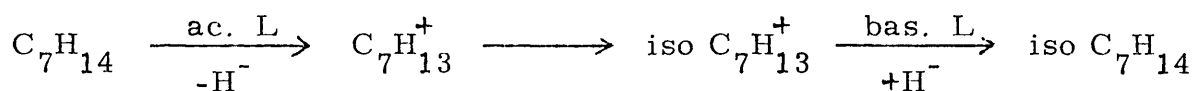


Para que este mecanismo tuviese lugar sería necesario, por tanto, la existencia de centros Lewis y Brönsted sobre la superficie de las zeolitas. Y este hecho precisamente lo confirman las medidas de adsorción de piridina por espectroscopía de infrarrojo, pues como se ha visto anteriormente ambos tipos de centros se forman en las zeolitas activadas con nitrógeno, pero sobre todo en la YNaH, que además coincide en ser la más activa.

GERMAIN y col. (57) estudiaron la deshidrogenación de ciclohexano sobre alúmina en el intervalo de temperatura 550 - 650°C, obteniendo principalmente benceno y algo de ciclohexeno, y para explicar sus resultados propusieron un mecanismo análogo al señalado. También estudiaron térmicamente esta misma reacción, aunque a temperaturas superiores, y encontraron en este caso que predominaba la formación de ciclohexeno. Esto es algo muy semejante a lo que sucede sobre la zeolita YNa, donde se obtiene mayor cantidad de metilciclohexenos que de tolueno, y que tiene un mecanismo de craqueo análogo al térmico, o sea a través de radicales libres.

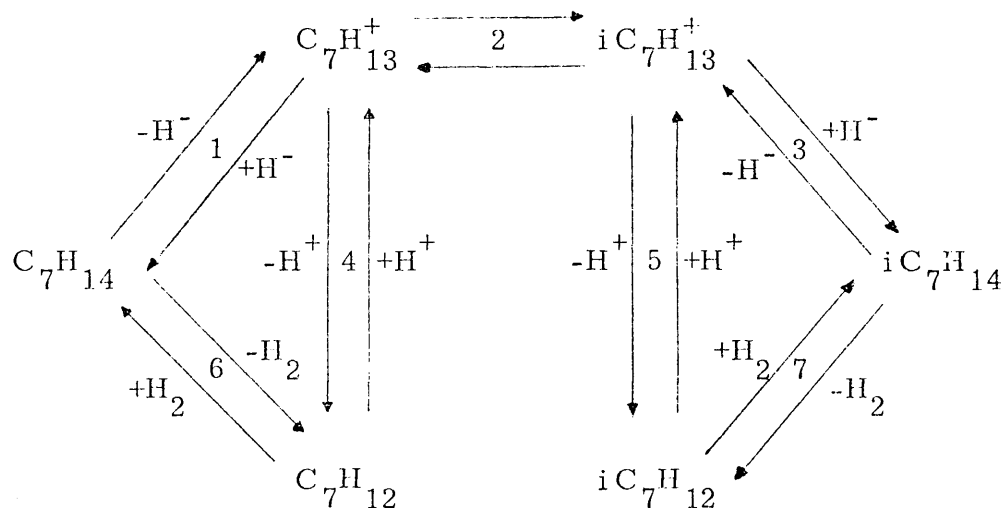
Asimismo PLANK y col. (58) estudiaron el craqueo de metilciclohexano sobre sílice-alúmina y encontraron que a 495°C, con conversiones bajas, el producto predominante eran los metilciclohexenos, seguido de tolueno y de dimetilciclopentanos. Estos autores concluyeron también su estudio proponiendo que la reacción de deshidrogenación tiene lugar a través de un mecanismo muy semejante al señalado anteriormente, o sea, por medio de iones carbonio y reacciones de transferencia de hidrógeno.

Por otro lado, también es interesante señalar que la reacción de isomerización del metilciclohexano a dimetilciclopentano, que se produce en gran extensión sobre la zeolita YNaH y un poco menos sobre las de níquel y cromo, no puede explicarse aquí por un mecanismo bifuncional, ya que no existe el componente deshidrogenante, sino que debe ser a través de un mecanismo como el que se señala a continuación:



en el que el ión carbonio formado por abstracción de un ión hidruro se isomeriza y después adiciona el ión hidruro.

Este tipo de mecanismo es el que recientemente esboza MINACHEV (59) para explicar los resultados obtenidos en la isomerización de parafinas sobre una mordenita de hidrógeno - que no contenía metales. O bien el mecanismo más general que últimamente propone KOUWENHOVEN para la isomerización de n-pentanos (23), que se podría esquematizar así para el caso del metilciclohexano



y que es una combinación del mecanismo de los catalizadores tipo FRIEDEL CRAFTS (etapas 1, 2, 3) y el de los catalizadores bifuncionales (etapas 6, 4, 2, 5, 7).

Tanto MINACHEV como KOUWENHOVEN observaron que al aumentar la presión del hidrógeno disminuía la reacción de isomerización, y ello lo podían explicar mediante mecanismos del tipo señalado. Nuestros resultados obtenidos sobre la zeolita YNaH en presencia de H₂ concuerdan en ese sentido, pues se ha observado que en ese caso la actividad total es notablemente menor que cuando el experimento se realiza a una pre-

sión de hidrógeno cero, es decir en presencia de nitrógeno.

Este efecto inhibidor del hidrógeno sobre la actividad de la zeolita YNaH se aprecia en la figura 19, en donde también se ha representado las actividades de la zeolita YNaHPt en presencia de nitrógeno y de hidrógeno. En esta figura se puede ver que el hidrógeno actúa de forma muy diferente en las dos zeolitas, las cuales sólo se diferencian en el platino que contiene una de ellas; en un caso el hidrógeno inhibe la reacción y en el otro la promueve.

En esta misma figura también se dan sobre cada curva, entre paréntesis, las selectividades a dimetilciclopentano, y se puede apreciar que estas son mayores en presencia de hidrógeno que con nitrógeno, así como también cuando la zeolita contiene platino.

Todo esto apoya, por tanto, la idea de que el mecanismo de la reacción es diferente sobre cada catalizador, ya que de otra forma sería bastante difícil explicar en iguales condiciones de reacción los efectos opuestos del hidrógeno sobre ambas zeolitas. Por consiguiente, sobre la base del esquema general anterior, en ausencia del componente deshidrogenante, como

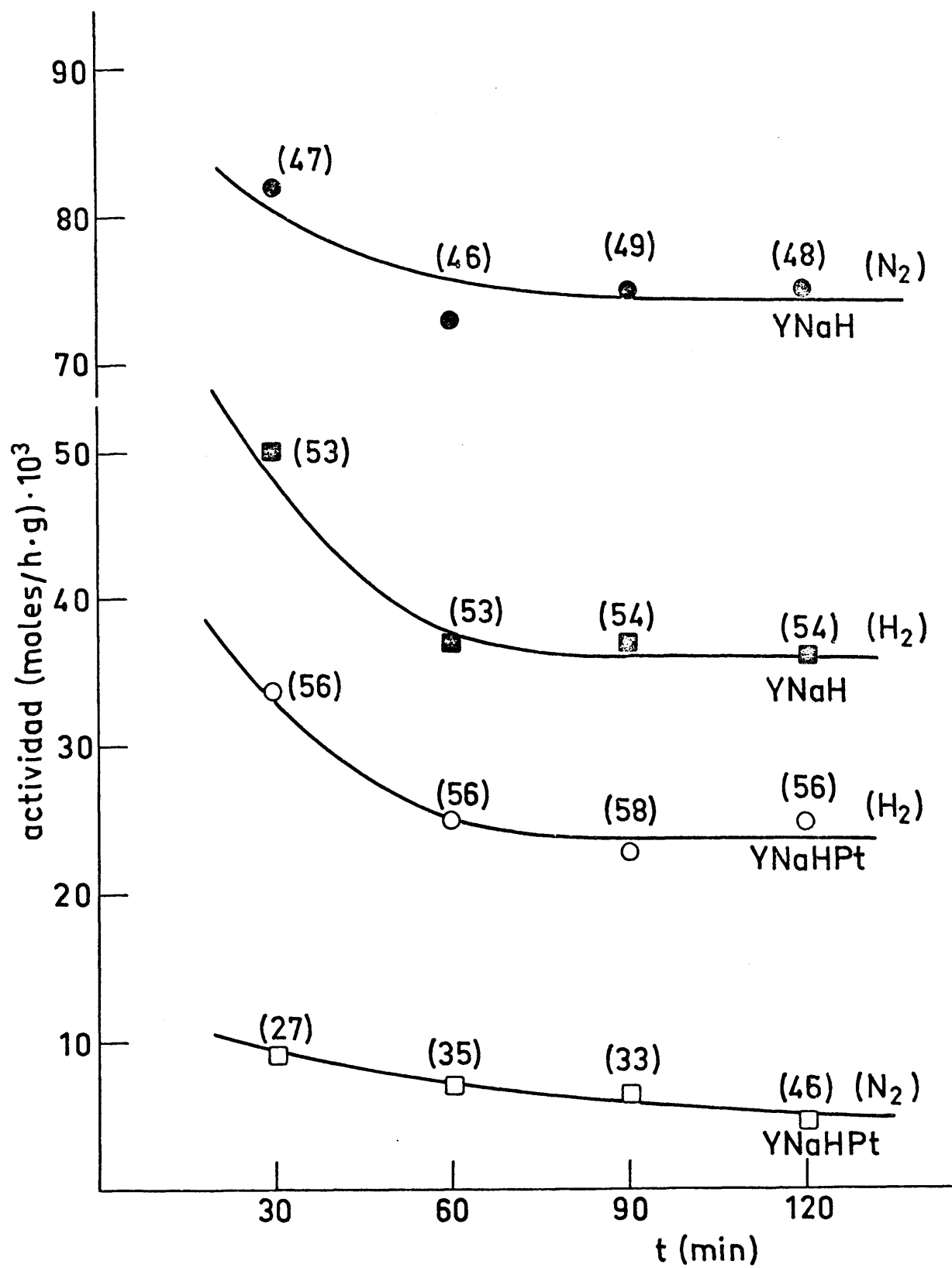
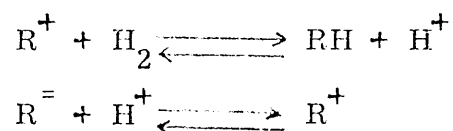


Fig.19

sucede sobre la zeolita YNaH, el mecanismo para la isomerización del metilciclohexano parece tener lugar a través de las etapas 1, 2 y 3, y el efecto inhibitor del hidrógeno podría explicarse por medio de reacciones del tipo,



(RH, hidr. saturado; R⁼, olefina; R⁺, ión carbonio)

así como también esto podría explicar por qué en presencia de hidrógeno aumenta la selectividad a dimetilciclopentano y disminuye la de tolueno.

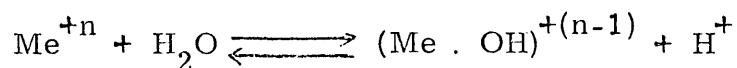
Por el contrario, en presencia de la zeolita YNaHPt que contiene el componente deshidrogenante, el mecanismo de isomerización transcurriría siguiendo las etapas 6, 4, 2, 5 y 7 del esquema anterior, que es el que normalmente tiene lugar en los catalizadores bifuncionales. En este caso el platino favorece, por deshidrogenación, la formación de la cicloolefina y, por consiguiente, la formación de los iones carbonio sobre los centros ácidos de la zeolita. Pero por otro lado los centros metálicos, debido a su gran actividad deshidrogenante, están favore

ciendo el proceso que conduce a la formación de residuos que pre
sentan deficiencia de hidrógeno, dando lugar a una rápida desacti
vación del catalizador, como se aprecia cuando la reacción se lleva
va a cabo sin hidrógeno, o sea, en presencia de nitrógeno. Con es
te catalizador el papel principal del hidrógeno es el de impedir la
desactivación, y el del metal matener una alta concentración de la
cicloolefina.

Volviendo de nuevo a los resultados de las zeo
litas de níquel y de cromo, y teniendo en cuenta el mecanismo de
reacción propuesto cuando no hay un componente metálico, así co
mo también que estas zeolitas son menos ácidas que la YNaH, pa
rece bastante lógico, de una parte, que sus actividades sean me-
nores que en la YNaH, y de otra la tendencia que se manifiesta en
la distribución de los productos. Así, comparando las selectividades
des (Tablas XV a XVIII), se observa que en general predomina la
deshidrogenación sobre la isomerización, siendo ésto más acentua
do en las zeolitas de níquel. Esto parece concordar con la informa
ción obtenida en el estudio de espectroscopía de infrarrojo, pues se
puede ver (figura 11) que la zeolita YNaNi(71)A tiene una banda a
 1465 cm^{-1} que se cree producida por centros ácidos Lewis, la cual

no aparece de forma clara en la zeolita YNaCr(23)A, y también que la fuerza de los centros Brönsted de la zeolita de níquel es mayor que la que tienen los de la zeolita de cromo, por ello su actividad total es mayor.

Y en este sentido se observa también que, tanto en las zeolitas de níquel como en las de cromo, al aumentar el grado de intercambio incrementa la selectividad a dimetilciclopentano y disminuyen la de tolueno y metilciclohexenos, muy probablemente porque con el grado de intercambio aumenta el número de centros ácidos, a través de la creación de protones por la conocida reacción general.



donde Me^{+n} representa un catión multivalente.

Por esta razón se aprecia que la selectividad a dimetilciclopentano aumenta del 3 al 30%, aproximadamente, al aumentar el intercambio de Ni^{+2} , y en las zeolitas de cromo pasa del 13 al 38% (vease Tabla XV), mientras que los valores correspondientes al tolueno disminuyen.

No queda, sin embargo, muy claro por qué al comparar una zeolita de níquel y otra de cromo de grado de intercambio muy semejante, en la primera siempre predomina el tolueno sobre el dimetilciclopentano, cuando al parecer la fuerza de sus centros ácidos es mayor que en la segunda, como se ha visto al examinar por espectroscopía de infrarrojo la evolución de la piridina con la temperatura de evacuación. Quizá ello pudiese estar relacionado con la existencia de centros ácidos de distinta fuerza, pues no todas las reacciones del tipo ión carbonio requieren centros con igual fuerza.

También es interesante señalar que las zeolitas de cromo mantienen constante su actividad inicial y que la relación metilciclohexenos/tolueno es muy superior a la unidad, al igual que en la zeolita sódica. Esto podría interpretarse como prueba de que ambos tipos de zeolitas tienen un mecanismo catalítico muy semejante, aunque la actividad de las de cromo es ligeramente mayor debido a la presencia de los centros ácidos que poseen, pero que parecen más débiles que los de las zeolitas de níquel. Tal vez la desactivación tan acentuada que sufren las zeolitas de níquel se deba a esa diferencia en sus centros ácidos, ca

paces, en este caso, de promover otras reacciones, entre ellas craqueo, desproporcionación, demetilación, etc., pues una vez que han perdido su actividad inicial la distribución de sus productos se asemeja a la de la zeolita sódica, con formación predominante de metilciclohexenos.

Queda, pues, de manifiesto que en este grupo de zeolitas su actividad viene determinada, en general, por su acidez y por la existencia de centros ácidos Lewis y Brönsted, y que la distribución de los productos de reacción parece depender mucho de las características de esos centros ácidos, muy probablemente influenciados por el tipo de catión y por la localización preferencial de éstos.

IV. 4. - ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS ZEOLITAS YNaPt Y YNaNi(22)R

A continuación se discuten separadamente el efecto de la temperatura de reacción y del tiempo de contacto sobre la actividad y selectividad de estos dos catalizadores.

IV. 4. a. - Efecto de la temperatura de reacción.

Con los datos de la Tabla XXI se ha representado en la figura 20 la variación de la conversión de metilciclohexano frente a la temperatura de reacción para los dos catalizadores YNaPt y YNaNi(22)R, y para el mismo valor $W/F = 2,5$. En ella se observa que la zeolita YNaPt comienza a ser activa a una temperatura inferior a 350°C y que su actividad crece rápidamente al aumentar la temperatura, mientras que a esa misma temperatura la zeolita YNaNi(22)R es inactiva, e incluso a 390°C su actividad es prácticamente inapreciable. Quiere esto decir que para obtener sobre ambos catalizadores un mismo nivel de conversión, por ejemplo un 3%, es necesario que la temperatura de reacción se aumente casi 120°C más cuando se utiliza la zeolita YNaNi(22)R.

En cuanto a la distribución de los productos de reacción, se ha señalado ya anteriormente (apartado IV. 3. a.) que a 450°C existe bastante diferencia de uno a otro catalizador. Esta diferencia sigue, pues, mostrándose dentro de todo el intervalo de temperatura estudiado, $350 - 470^{\circ}\text{C}$. Como puede observarse en la Tabla XXI, los únicos compuestos que se obtienen en presencia de la zeolita YNaPt, tanto a baja como a alta conversión,

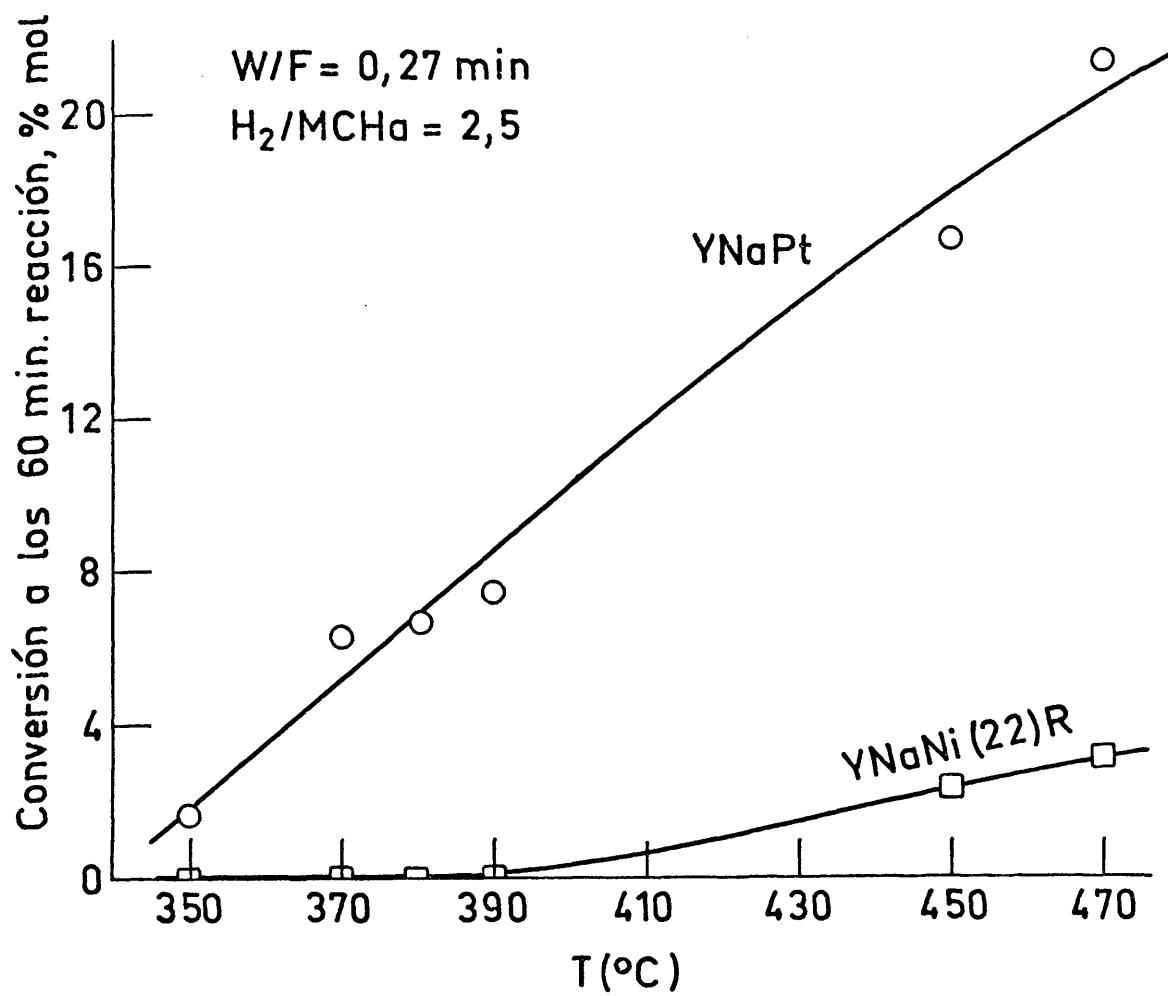


Fig.20

son: tolueno, principalmente, y una pequeña cantidad de metilciclohexenos. Además, se observa también que ambos compuestos van aumentando con la temperatura, pero sobre todo el tolueno. Sin embargo, sobre la zeolita YNaNi(22)R, aún a conversiones muy pequeñas, se encuentran, además de tolueno y metilciclohexenos, compuestos tales como dimetilciclopentano, benceno, productos de hidrocrqueo y xilenos.

Sobre esta misma zeolita YNaNi(22)R a conversiones altas también se sigue formando gran número de productos (Tabla XXII), pero presenta una distribución relativa diferente, que, evidentemente, cambia con la temperatura.

Si se representan los rendimientos a cada producto (Tabla XXIV) frente a la temperatura de reacción (Fig. 21), se observa que el rendimiento a dimetilciclopentano aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo alrededor de 450°C, y después disminuye hasta un valor muy pequeño a 530°C. Con los productos de hidrocrqueo ocurre una situación muy semejante, excepto que su evolución con la temperatura es más suave y que el máximo de producción se ha desplazado hacia una temperatura superior. Por el contrario, el rendimiento a tolueno crece continua-

mente con la temperatura, aunque más lentamente a temperaturas bajas que a altas. Se aprecia también que la producción de xilenos crece casi linealmente con la temperatura y, al parecer, está relacionada con la de tolueno.

Por otro lado, si se comparan las selectividades de los dos catalizadores en las mismas condiciones de reacción (Tabla XXIII), se observa que en la zeolita YNaPt la selectividad a tolueno pasa del 65 al 94% al aumentar la temperatura de 350°C a 470°C y, por el contrario, la de los metilciclohexenos - disminuye del 35 al 6%. Esto mismo también parece cumplirse en la zeolita YNaNi(22)R a conversiones pequeñas, pues aunque no se dispone de valores más que a dos temperaturas, sin embargo puede también apreciarse que la tendencia es la misma.

Cuando se comparan los dos catalizadores a una conversión aproximadamente igual, por ejemplo al 20%, evidentemente a temperatura y W/F diferentes, se ve que la zeolita YNaNi(22)R es notablemente más selectiva a dimetilciclopentano que a tolueno. Lo cual parece bastante lógico si se piensa que la zeolita de níquel es un catalizador bifuncional que posee mayor número de centros ácidos Brönsted, como lo demuestran las medidas de adsorción

de piridina por infrarrojo.

El efecto de la temperatura sobre la selectividad, para este último catalizador, se puede ver claramente en la figura 22; se observa así que a la temperatura de 400°C la selectividad a dimetilciclopentano es mayor que a tolueno, luego a 450°C son ya prácticamente iguales, y después a temperaturas superiores se invierte la situación. La selectividad a xilenos aumenta suavemente con la temperatura, y la de los productos de craqueo presenta un máximo a 450°C.

En general todo ello indica que, en las condiciones de reacción utilizadas, la zeolita YNaPt es muy activa y también muy selectiva para deshidrogenar al metilciclohexano a tolueno, ya que contiene un componente fuertemente deshidrogenante como lo es el platino, mientras que la zeolita YNaNi(22)R no es muy activa, pero al ser bastante más ácida actúa como catalizador bifuncional, promoviendo diferentes reacciones en las que juegan un papel importante los iones carbonio. Las selectividades a cada reacción varían con la temperatura, al parecer de acuerdo con las condiciones termodinámicas del sistema.

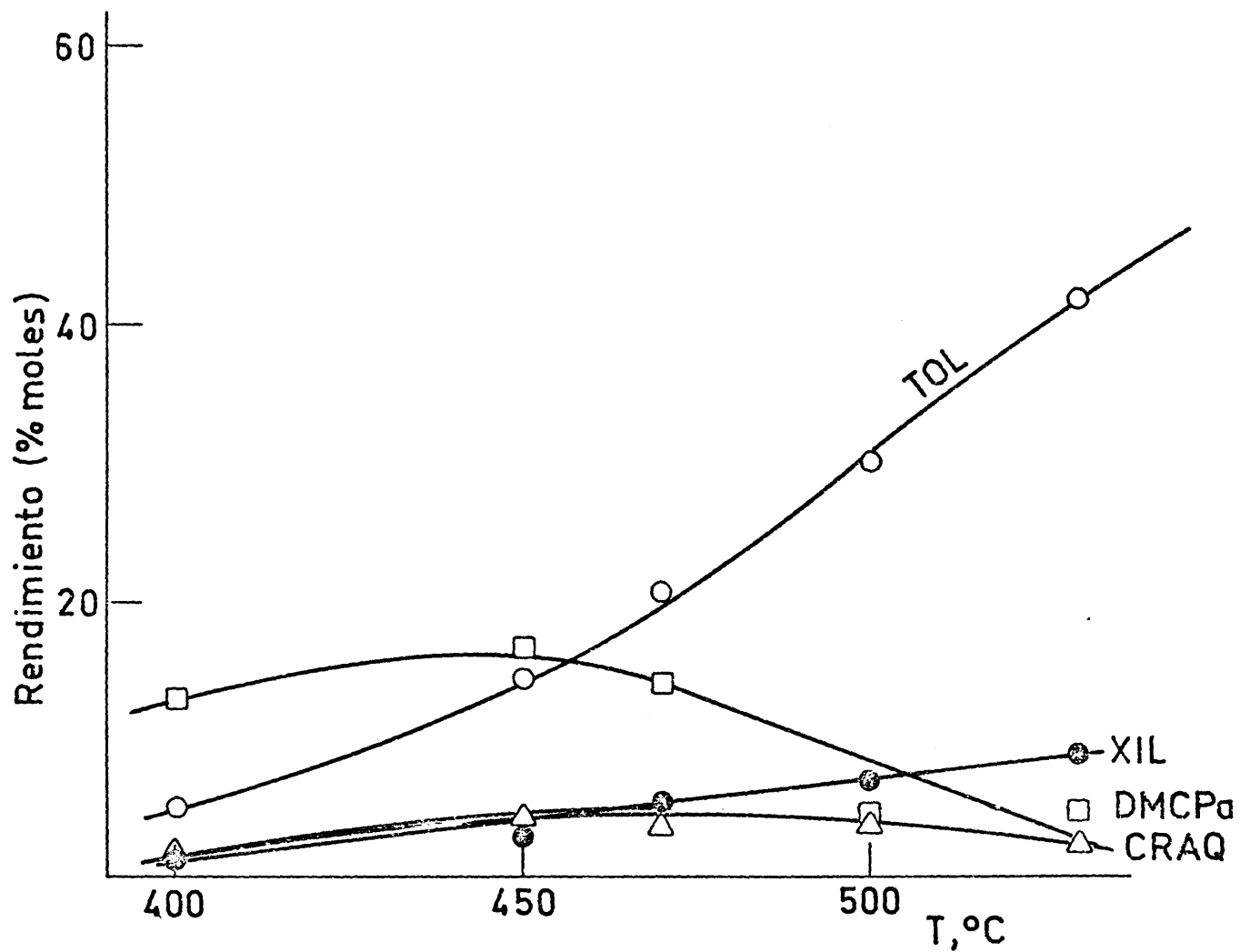


Fig. 21

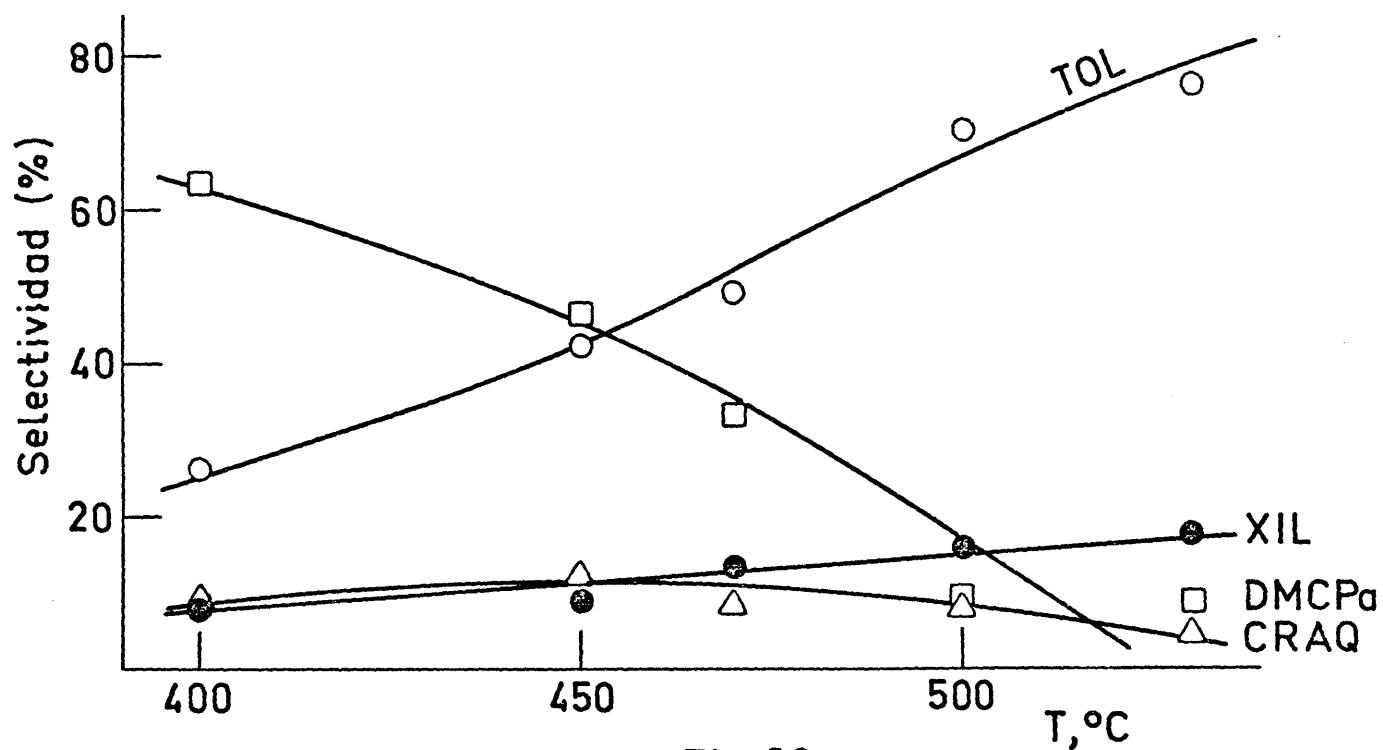


Fig. 22

IV. 4. b. - Efecto del tiempo de contacto.

En la figura 23 se presenta la variación de la conversión total de metilciclohexano con el tiempo de reacción - para cada valor de W/F en el caso del catalizador $YNaPt$, y como puede observarse la conversión disminuye con el tiempo de reacción por efecto de la desactivación, tanto más rápidamente cuanto mayor es el tiempo de contacto.

Asimismo en las figuras 24 y 25 se muestra, con fines comparativos, el efecto del tiempo de contacto aparente, W/F , sobre la distribución de los productos de reacción para las zeolitas $YNaPt$ y $YNaNi(22)R$, respectivamente.

Al haber tenido que realizar los experimentos sobre cada una de estas zeolitas en un intervalo W/F diferente, se hace imposible una comparación directa cuantitativa de ambos catalizadores; sin embargo sí parece interesante el comparar las composiciones relativas de sus productos y su evolución con W/F .

Se observa, así, que para obtener el mismo rendimiento a tolueno, con la zeolita de platino se requieren tiempos de contacto mucho menores que con la de níquel, y es carac-

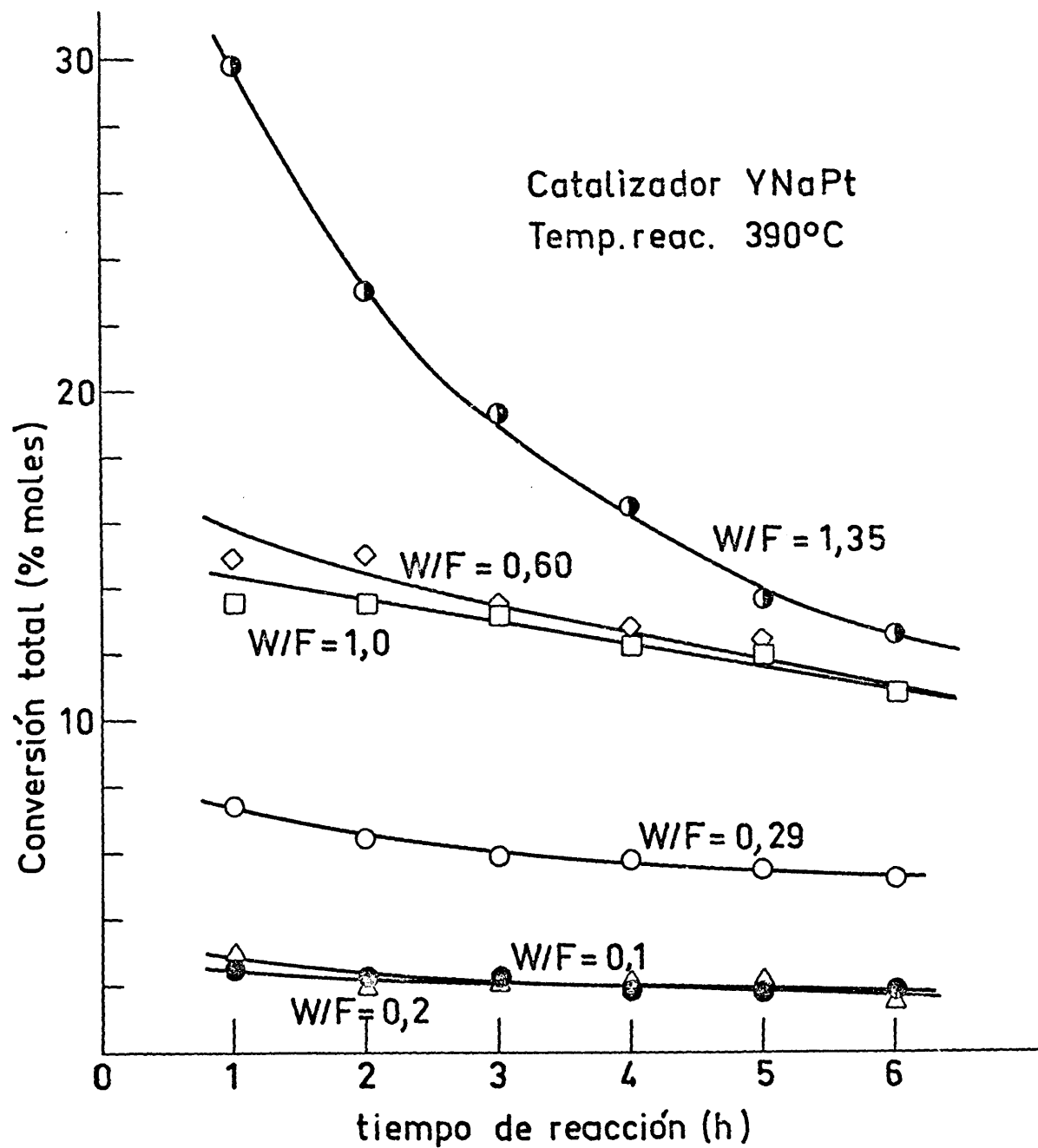


Fig. 23

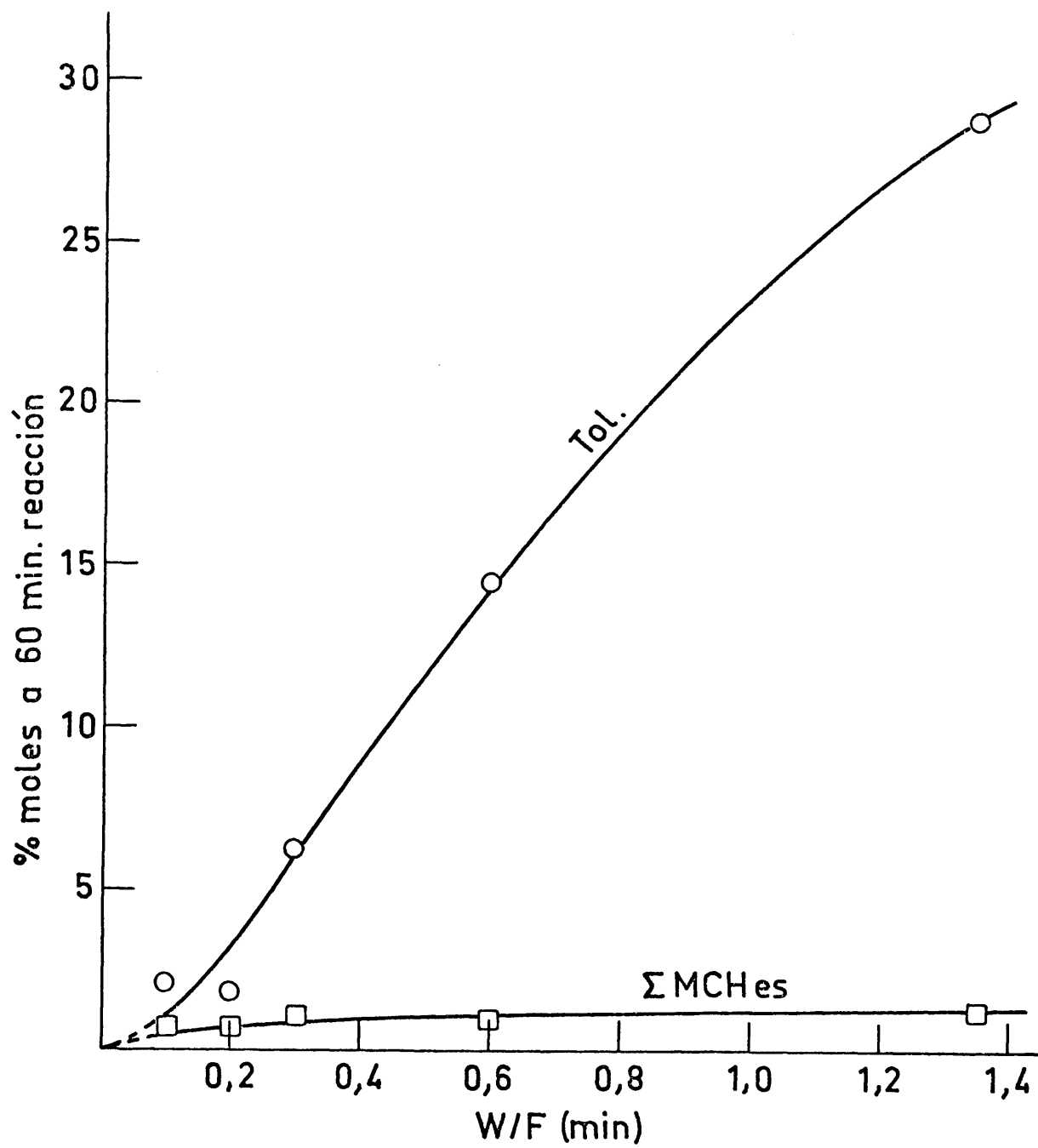


Fig. 24

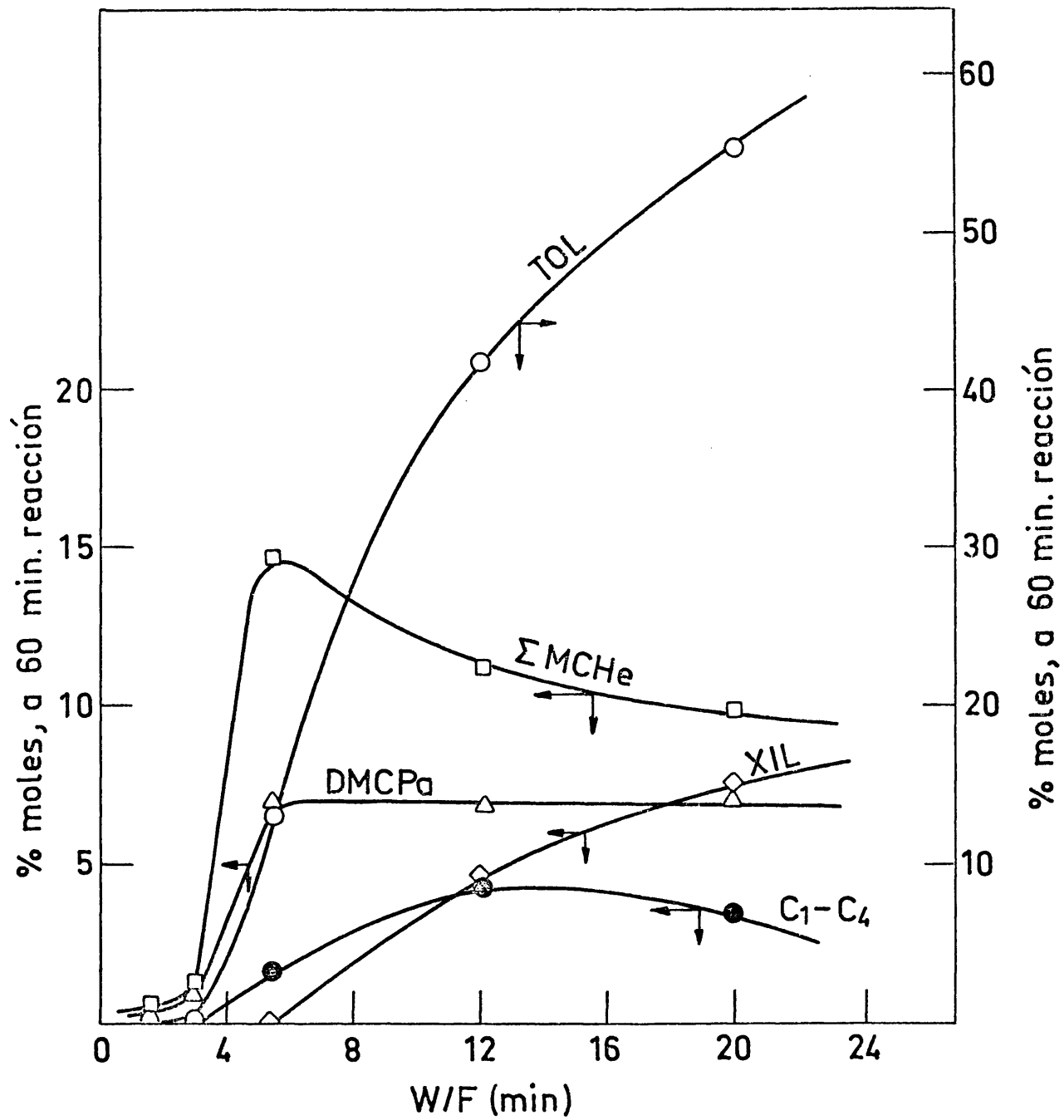


Fig. 25

terística común en ambas zeolitas que el tolueno aumente muy rápidamente al incrementarse el tiempo de contacto.

Y también se puede ver que a tiempos de contacto muy pequeños la suma de metilciclohexenos es superior (caso de la zeolita de níquel) o ligeramente menor (caso de la zeolita de platino) que el tolueno.

En el caso de la zeolita de níquel la concentración de metilciclohexenos pasa por un máximo y después comienza a decrecer, mientras que la de tolueno crece continuamente. Lo cual indica, sin duda, que el mecanismo de deshidrogenación del metilciclohexano a tolueno tiene lugar a través de una reacción consecutiva en la que el metilciclohexeno es un intermediario que se encuentra, además, en equilibrio con la fase gas.

Esto se aprecia mucho mejor en la figura 26, en donde se representa la variación de las selectividades con el tiempo de contacto. Para la zeolita YNaNi(22)R se ve como los metilciclohexenos y el dimetilciclopentano presentan un máximo a tiempos de contacto pequeños y después van decreciendo conforme aumenta el tiempo de contacto, mientras que la selectividad del tolueno crece continuamente.

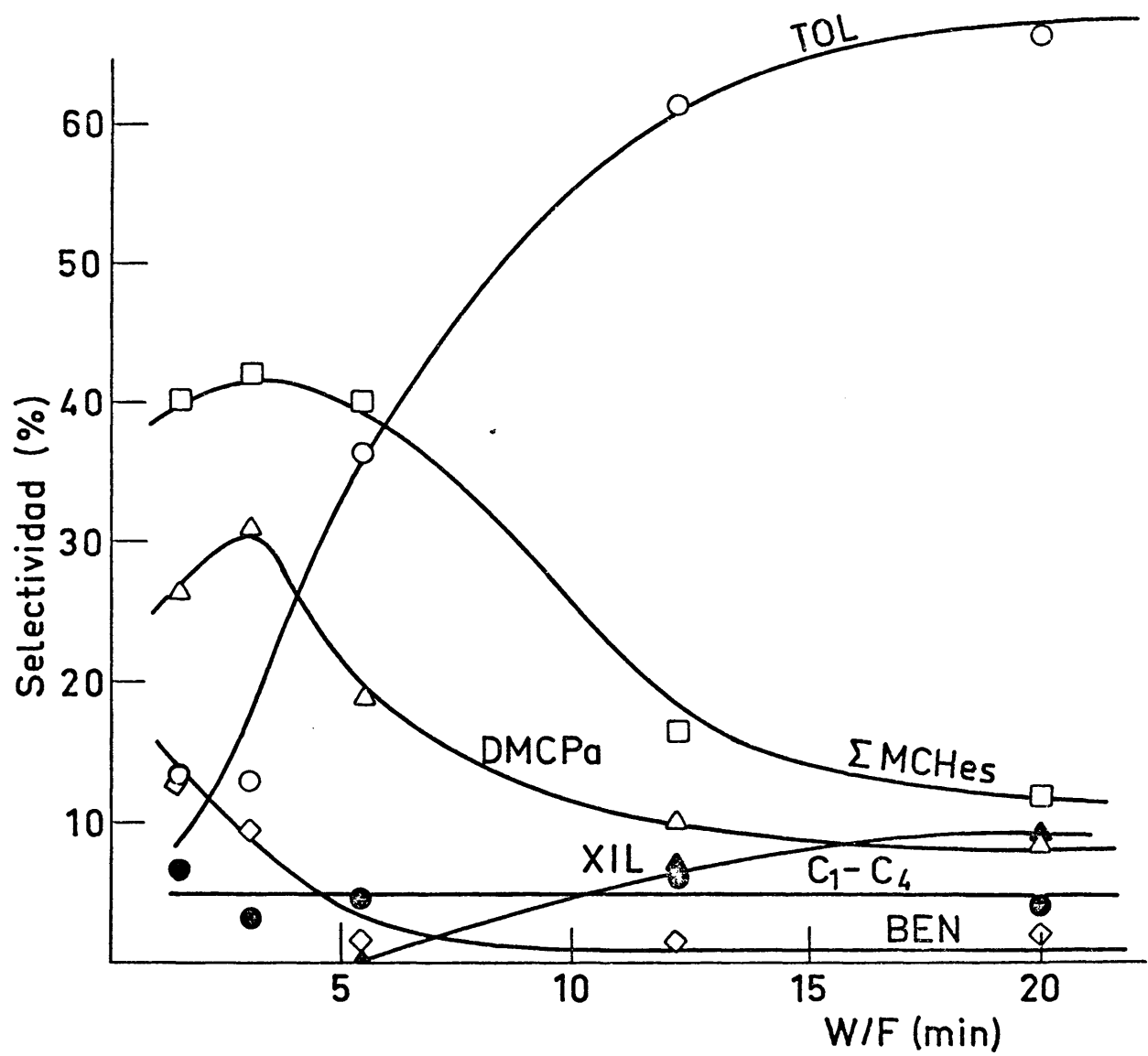


Fig. 26

Sin embargo, en el caso de la zeolita YNaPt los resultados obtenidos no muestran de forma tan evidente que los metilciclohexenos predominen sobre el tolueno a tiempos de contacto pequeños. Debido muy probablemente a que esta zeolita es mucho más activa y, por consiguiente, la velocidad de deshidrogenación es tan rápida que para que se apreciase la formación del tolueno como producto secundario se requeriría el trabajar con tiempo de contacto aún mucho menores, y ello queda fuera del alcance de nuestra técnica experimental.

Asimismo se puede también observar que en la zeolita YNaNi(22)R la variación de la selectividad a dimetilciclopentano con el W/F es muy semejante a la de los metilciclohexenos; aumenta a tiempos de contacto pequeños, hasta alcanzar un máximo alrededor de un valor de 3 min., y después va disminuyendo. Se aprecia, pues, claramente, una evolución paralela del dimetilciclopentano y los metilciclohexenos, que puede explicarse perfectamente si se considera el mecanismo por el cual transcurren las reacciones de isomerización de parafinas o cicloparafinas sobre catalizadores bifuncionales (1), ya que su velocidad de reacción depende de la concentración de me

tilciclohexeno sobre los centros ácidos del catalizador.

En cuanto a los demás productos que se obtienen, se puede indicar que el rendimiento a los compuestos de craqueo, $C_1 - C_4$, no se modifica sensiblemente al variar el tiempo de contacto, pero no así los del benceno y xilenos, los cuales aumentan con el tiempo de contacto.

Si en un principio suponemos que estos últimos compuestos, benceno y xilenos, se forman por desproporción del tolueno, se deberían obtener igual número de moles de uno y otro compuesto; sin embargo no es así, sino que a conversiones muy bajas, cuando la cantidad de tolueno es muy pequeña, se detecta la presencia de benceno y no la de xilenos; por el contrario, a conversiones altas, y por tanto gran cantidad de tolueno, existe una clara predominancia de los xilenos sobre benceno. Las curvas de selectividad nos muestran (Fig. 26) que el xileno podría proceder del tolueno, pero no así el benceno en la zona de bajas conversiones, al menos a través de esa reacción. Cabe pensar, por tanto, que a conversiones muy pequeñas los xilenos no sean detectados por el análisis, pues en las condiciones que se realizaron los análisis estos compuestos tienen una respuesta muy pequeña frente a la del

benceno, y que por ello no hay concordancia en el número de moles obtenidos. Pero a conversiones altas sucede lo contrario, y entonces para justificar ésto habría que pensar que los xilenos proceden de otra reacción, como por ejemplo, alquilación. De to dos modos la cantidad de benceno que se obtiene a tiempos de con tacto pequeños es alta, y una manera de explicarlo sería a través de la demetilación del tolueno (60), por ejemplo, ya que en los ga ses se detecta la presencia de metano.

De todo ello resulta evidente que la zeolita YNaNi(22)R no es muy selectiva en esas condiciones, y que junto a la deshidrogenación e isomerización existen también otras reacciones secundarias complejas que contribuyen a dar una distribución de productos muy amplia.

Por otro lado, si se examina la distribución de productos de la zeolita YNaPt, dada en la Tabla XV, se observa también que la desactivación no afecta por igual a los dos productos de reacción, pues en general, e independientemente del valor de W/F , el tolueno va disminuyendo con el tiempo de reacción, mientras que la suma de metilciclohexenos permanece aproximadamente constante. Ello significa que en el transcurso de la reac-

ción la selectividad a tolueno decrece ligramente y la de metilciclohexenos aumenta.

Esto es un hecho que se ha comprobado y para el cual no podemos ofrecer una explicación satisfactoria. Pero teniendo presente que la formación tanto del tolueno como de los metilciclohexenos tiene lugar sobre el mismo tipo de centros, se puede pensar que ello está relacionado con el mecanismo íntimo de la reacción de deshidrogenación, o sea, con los pasos elementales. Hay que pensar, quizás, en términos del número de centros activos que van quedando bloqueados por los residuos carbonosos y, también, en que los pasos de metilciclohexeno a metilciclohexadieno y de este a tolueno, podrían requerir una desorción y una readorción de ambos intermediarios sobre puntos del anillo, análogamente a como HERINGTON y RIDEAL (61) propusieron para la deshidrogenación de ciclohexano a benceno sobre un catalizador de Cr_2O_3 -alúmina.

IV. 5. - ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE DESHIDROGENACION

IV. 5. a. - Consideraciones previas.

De todos los tratamientos cinéticos que se conocen en catálisis heterogénea para obtener expresiones de la velocidad y del mecanismo por el cual transcurre una reacción, el más usual es el de HOUGEN y WATSON (62, 63), basado en las ideas de LANGMUIR y HINSHELWOOD (64).

Este método consiste, en esencia, en:

- a) Suponer posibles mecanismos y considerar cada uno de los pasos de la reacción como el determinante de la velocidad.
- b) Aplicando leyes cinéticas perfectamente establecidas deducir las ecuaciones correspondientes a cada uno de los mecanismos postulados.
- c) Selecccionar, utilizando los datos experimentales, aquellas ecuaciones que puedan ser válidas.
- d) Calcular los coeficientes de las ecuaciones seleccionadas como posibles y ver si son compatibles con las hipótesis del mecanismo.

- e) Elección del mecanismo más probable y comprobación de su ecuación de velocidad.

Dado que la aplicación de este método puede conducir a expresiones matemáticas muy complejas, es conveniente - que en el planteamiento de los posibles mecanismos se introduzcan limitaciones o hipótesis que simplifiquen su tratamiento.

Por tanto, con el fin de poder abordar el estudio cinético de la deshidrogenación de metilciclohexano a tolueno mediante el método HOUGEN y WATSON, se ha considerado, en principio, que esta reacción tiene lugar en una sola etapa, sin pasar por los intermediarios metilciclohexeno y metilciclohexadieno. Hipótesis que generalmente también se ha hecho en algunos de los trabajos que han abordado el estudio de esta reacción (65), u otras muy semejantes (45), sobre catalizadores metálicos soportados sobre alúmina, aunque se admite (65, 66) y se ha propuesto (61, 67) que la reacción de deshidrogenación de éste tipo de compuestos tiene lugar a través de etapas sucesivas. La eliminación del H_2 del metilciclohexano se realiza a través de esos intermediarios, sin embargo la rapidez con la cual transcurren esas etapas hace que en algunas ocasiones no puedan detectarse.

No obstante, queremos señalar que independientemente de que se considere el que la reacción tenga lugar a través de un mecanismo gradual de pérdida de hidrógeno o en una sola etapa, es interesante determinar cual es el paso controlante de la velocidad de reacción. En relación con esto, se puede mencionar que en la bibliografía sobre deshidrogenación de ciclohexano y metilciclohexano existe discrepancia acerca de si la etapa controlante es la reacción de superficie (61, 66), la adsorción del reactante (45) o la desorción de los productos (65).

IV. 5. b. - Planteamiento de los mecanismos y sus ecuaciones cinéticas correspondientes.

Las líneas generales que se siguen para plantear los mecanismos y deducir las ecuaciones cinéticas de los casos más generales de reacción fueron propuestos por JOHANSON y WATSON (62), y han sido aplicados en diversos trabajos por YANG y HOUGEN (63), SUSSMAN y POTTER (68) y G. KREMENIC (69), entre otros.

En el presente estudio se supone que la adsorción de las moléculas se hace sobre un solo tipo de centro, que todos los centros son iguales y que no hay interacción entre las moléculas ad-

sorbidas.

Podemos pensar en tres tipos de esquemas:

- A) Se adsorbe el metilciclohexano, el tolueno y el hidrógeno.
- B) El hidrógeno no se adsorbe.
- C) El tolueno no se adsorbe.

De acuerdo con estos esquemas y considerando las diferentes posibilidades sobre el paso determinante de la velocidad de reacción, surgen los diez mecanismos que se especifican en la Tabla XXXIII.

Así, al referirnos al mecanismo f, por ejemplo, queremos indicar un mecanismo en el que el hidrógeno no se adsorbe, y en que el paso determinante de la velocidad de reacción es la reacción de superficie.

A cada uno de estos mecanismos le corresponde una ecuación cinética, en cuya deducción se ha representado la reacción por

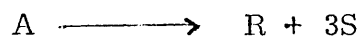


TABLA XXXIII

Esquema	Paso determinante de la velocidad de reacción	Denominación del mecanismo
A	Adsorción de metilciclohexano	a
	Reacción de superficie	b
	Desorción de tolueno	c
	Desorción de hidrógeno	d
B	Adsorción de metilciclohexano	e
	Reacción de superficie	f
	Desorción de tolueno	g
C	Adsorción de metilciclohexano	h
	Reacción de superficie	i
	Desorción de hidrógeno	j

llamando A al metilciclohexano, R al tolueno y S al hidrógeno.

La deducción de las ecuaciones correspondientes a cada uno de los diez mecanismos se detallan en el apéndice, así como su transformación a formas lineales. En la Tabla XXXIV se presenta un resumen de las ecuaciones obtenidas, y en la Tabla XXXV la forma lineal de cada una de ellas, junto con las expresiones de los coeficientes.

TABLA XXXIV

Ecuaciones cinéticas correspondientes a los Mecanismos Propuestos

Esquema	Paso contro- lante	Denominación	Ecuación Cinética	Nº
A	Adsorción de MCHa	a	$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{K_A \cdot \left(1 + \frac{f_R \cdot f_S^3 + K_R \cdot f_R + K_S f_S}{f_A} \right)} \cdot \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3\right)$	(12)
	Reacción de Superficie	b	$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L}{2(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S \cdot f_S)^2} \cdot \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S\right)$	(17)
	Desorción de TOL	c	$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot \frac{f_A}{f_S^3} + K_S \cdot f_S)} \cdot \left(K \cdot \frac{f_A}{f_S^3} - f_R\right)$	(25)
	Desorción de H ₂	d	$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S)} \cdot \sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} - f_S\right)$	(31)

TABLA XXXIV (Continuación)

Ecuaciones cinéticas correspondientes a los Mecanismos propuestos

Esquema	Paso controlante	Denominación	Ecuación Cinética	Nº
B	Adsorción de MCHa	e	$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{K_A \cdot \left(1 + \frac{f_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 + K_R \cdot f_R\right)} \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3\right)$	(32)
	Reacción de Superficie	f	$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R)} \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3\right)$	(36)
	Desorción de TOL	g	$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot \frac{f_A}{f_S^3})} \left(k \cdot \frac{f_A}{f_S^3} - f_R\right)$	(37)

· TABLA XXXIV (Continuación)

Ecuaciones cinéticas correspondientes a los Mecanismos propuestos

Esquema	Paso contro- lante	Denominación	Ecuación Cinética	Nº
C	Adsorción de MCHa	h	$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{(1 + \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 + K_S \cdot f_S)} (f_A - \frac{f_R \cdot f_S^3}{K})$	(38)
	Reacción de Superficie	i	$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K_S \cdot f_S)} (f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3)$	(39)
	Desorción de H ₂	j	$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot f_A + K_S} \sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} \left(\sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} - f_S \right)$	(40)

TABLA XXXV (Continuación)

Mecanismo	Ecuación Reducida	R	d	a	b	c
f	$R = d+a.p_A+b.p_R$	$\frac{p_A}{v}$	$\frac{1}{\vec{k}.K_A.L}$	$\frac{1}{\vec{k}.L}$	$\frac{K_R}{\vec{k}.K_A.L}$	0
g	$R = d+a.p_A+b.\frac{p_A}{p_S}$	$\frac{p_A}{p_S} \cdot \frac{1}{v}$	$\frac{1}{\vec{k}.K.L}$	$\frac{1}{\vec{k}.K.L}$	$\frac{K_R}{\vec{k}.L}$	0
h	$R = d+c.p_S$	$\frac{p_A}{v}$	$\frac{1}{\vec{k}.L}$	0	0	$\frac{K_S}{\vec{k}.L}$
i	$R = d+a.p_A+c.p_S$	$\frac{p_A}{v}$	$\frac{1}{\vec{k}.K_A.L}$	$\frac{1}{\vec{k}.L}$	0	$\frac{1}{\vec{k}.K_A.L}$
j	$R = d+a.p_A+c.\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}}$	$\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \cdot \frac{1}{v}$	$\frac{1}{\sqrt[3]{K.k.L}}$	$\frac{1}{\sqrt[3]{K.k.L}}$	0	$\frac{K_S}{\vec{k}.L}$

IV. 5. c. - Obtención de la ecuación de velocidad y mecanismo más probable.

De entre las diez posibles ecuaciones que se presentan en la Tabla XXXIV, mediante un análisis cualitativo de los resultados experimentales se puede hacer una selección previa de los mecanismos más probables.

Antes de esta selección es necesario elegir el tiempo de reacción al cual se va a efectuar el estudio cinético, pues por las razones ya mencionadas fue imposible el evitar la desactivación del catalizador, y por esta razón se consideró más conveniente ir tomando datos durante un periodo de seis horas.

El examen de las curvas de velocidad de reacción frente al tiempo, dados en las figuras 27 y 28, para la alimentación de metilciclohexano y para las mezclas con tolueno, respectivamente, nos sugiere que la velocidad de reacción podría seguir una función de tipo exponencial de la forma $v_t = v_o \cdot e^{-\alpha t}$, similar a la que usualmente se utiliza en los reactores de flujo para dar cuenta de la desactivación producida por carbonización (70).

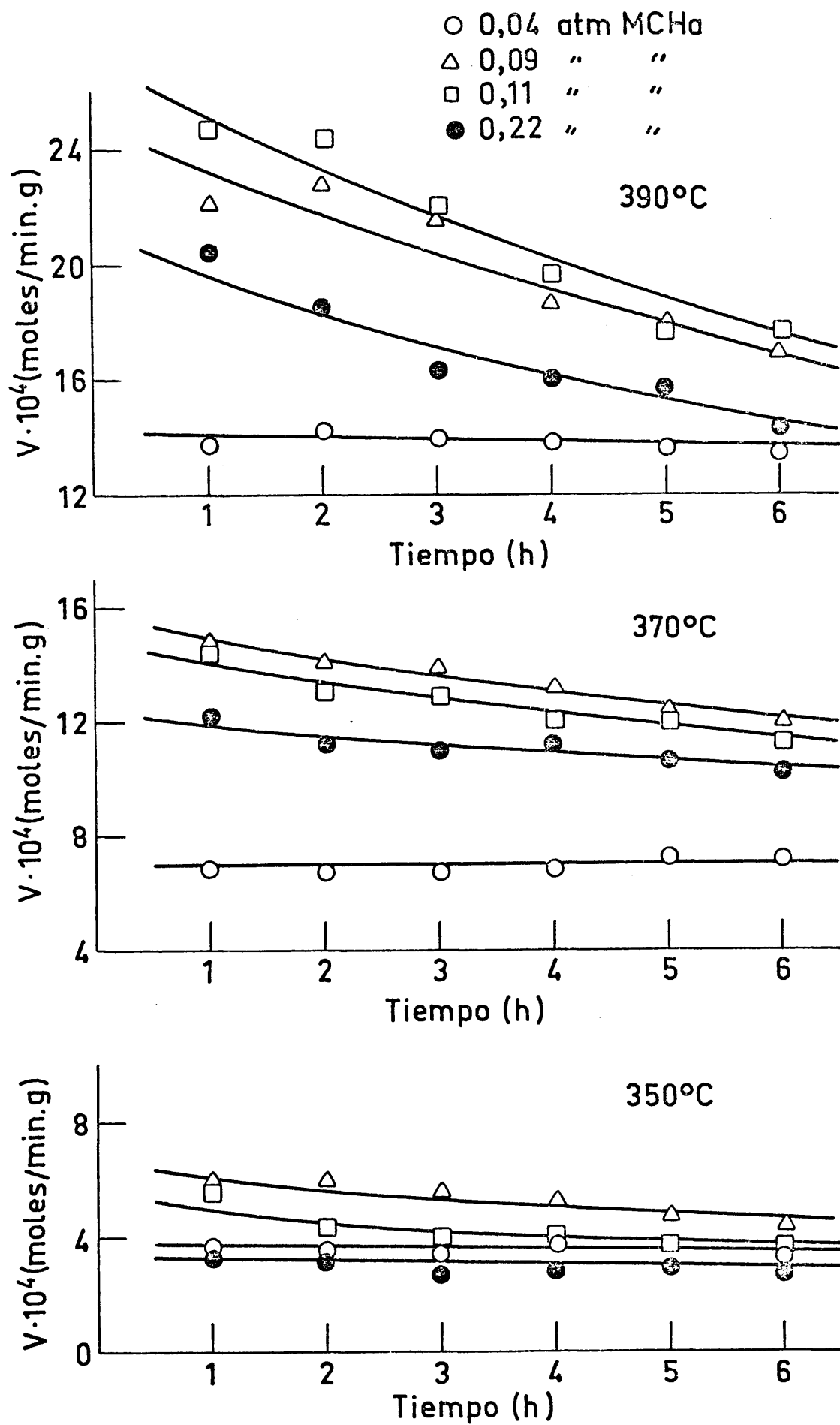


Fig. 27

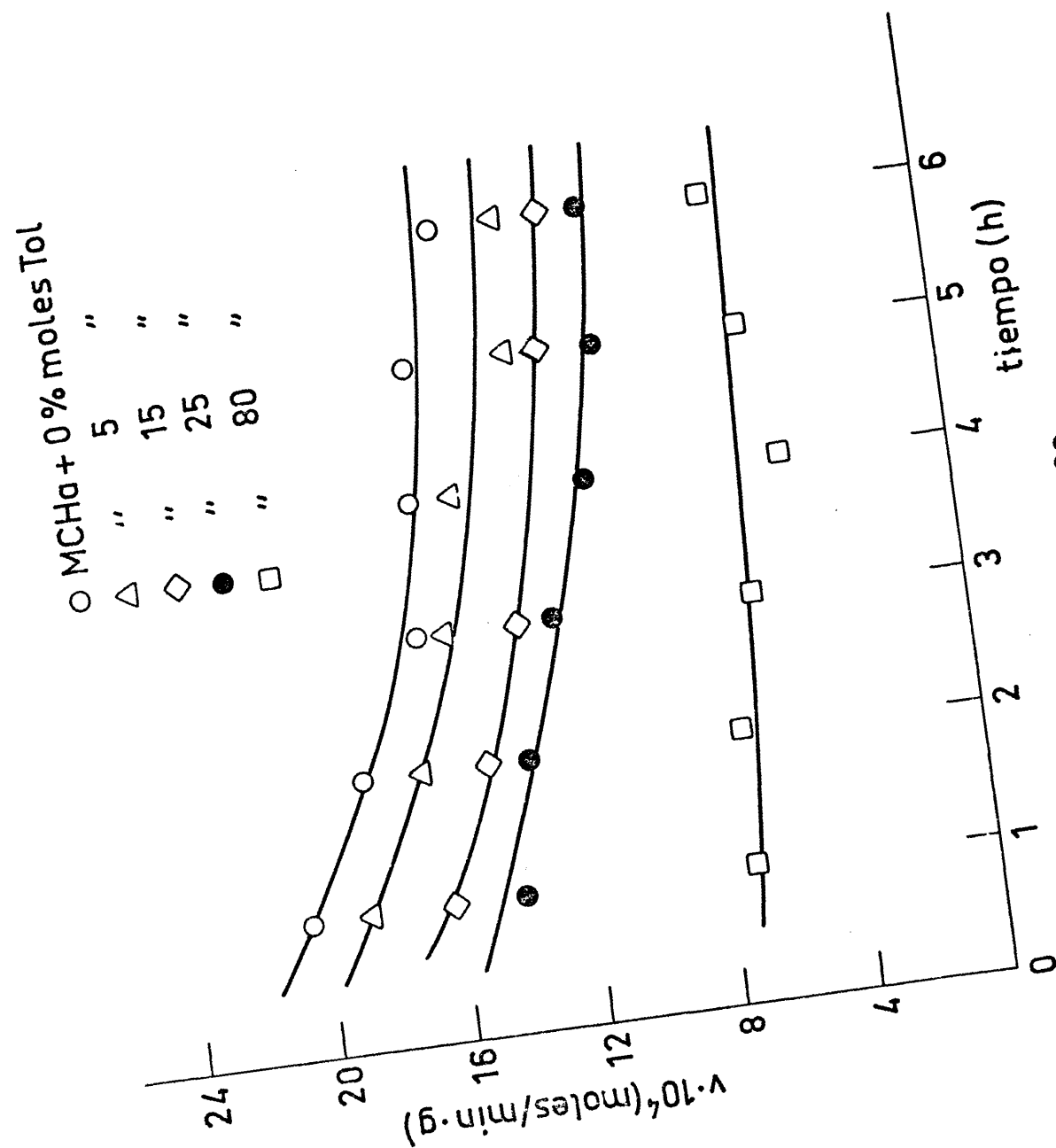


Fig. 28

La representación gráfica de $\log v$ (valores de las Tablas XXVIII a XXXI) frente a t , figura 29, muestra que los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a líneas rectas. Por tanto, esto nos permite obtener valores de velocidad a un tiempo de reacción determinado y utilizarlos para el estudio cinético.

Por considerarlo de mayor interés, los valores que se han elegido son los correspondientes a la 5ª hora, ya que en esa zona las desviaciones son menores, la desactivación es pequeña y el catalizador tiende a alcanzar un régimen estacionario. Asimismo, también se han extrapolado los valores correspondientes a tiempo cero. Todos ellos se recogen en la Tabla XXXVI, donde v_5 representa la velocidad de reacción a la 5ª hora y v_0 a tiempo cero.

El primer criterio que se puede utilizar para efectuar una primera selección de los mecanismos postulados como posibles es considerar que en las medidas efectuadas con metilciclohexano e hidrógeno $p_R = 0$ y $p_S = \text{constante}$. Al introducir estas dos condiciones en las ecuaciones reducidas de la Tabla XXXV, éstas toman una de las dos formas siguientes: $R = \text{constante}$, para los mecanismos a, e y h, y $R = \text{constante} + a \cdot p_A$ para el b, c, d, f, g, i, y j.

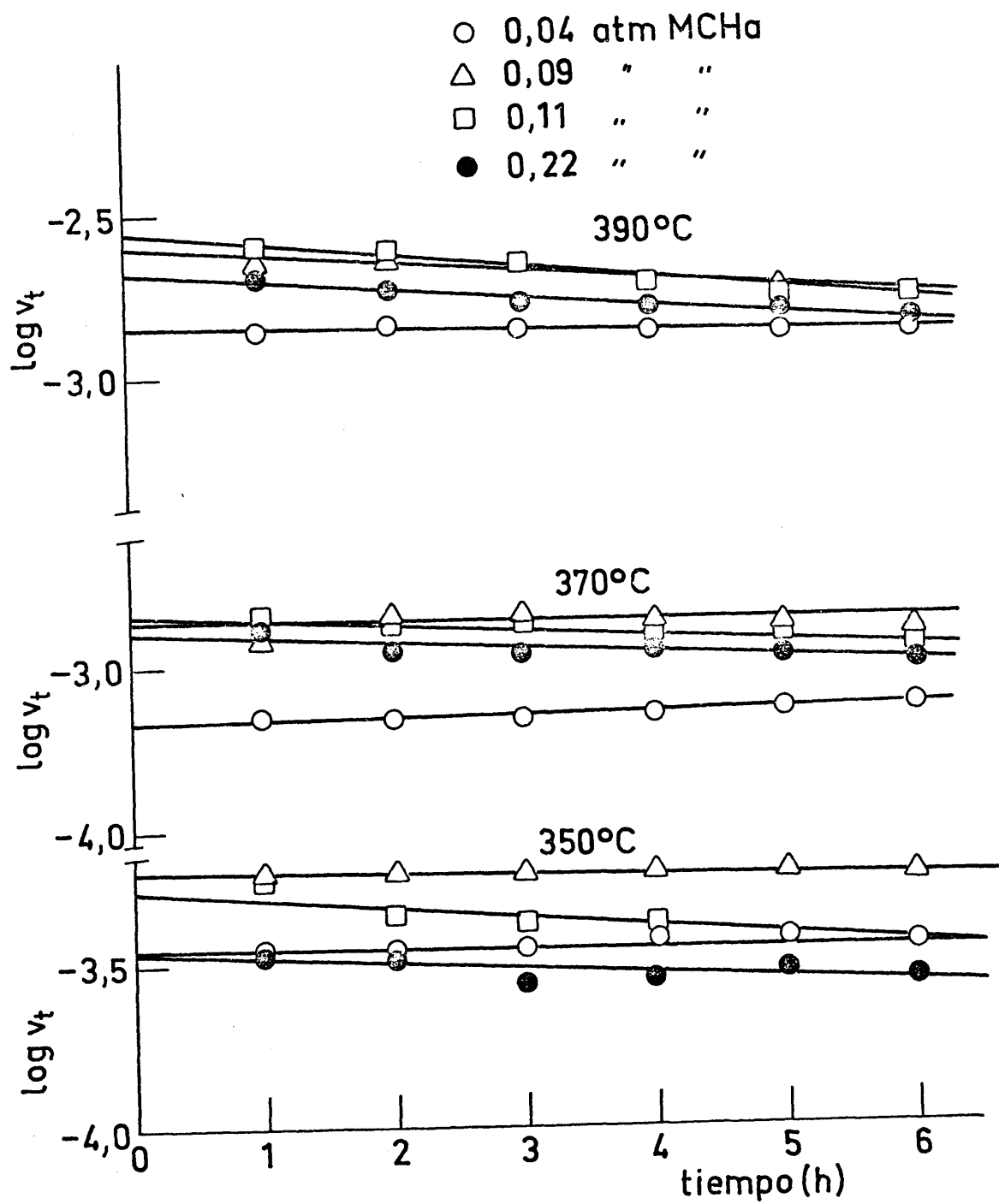


Fig. 29

Estas dos ecuaciones nos permiten efectuar la selección de los mecanismos que pueden ser válidos. Así, al representar gráficamente los valores experimentales de R (p_A/v ó $\sqrt{p_A/v}$) frente a p_A , figura 30, se pueden ver que en el caso en el cual $R = p_A/v$ los puntos no forman una línea recta que pase por el origen para ninguna de las temperaturas ensayadas, por tanto se pueden descartar como válidos los mecanismos a, c, d, e, f, h, i y j. Sin embargo cuando $R = \sqrt{p_A/v}$ los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a una línea recta si se trata de valores de velocidad a la 5ª hora, y con una desviación mayor, pero también una línea recta para el caso de datos de velocidad a tiempo cero, por consiguiente, el mecanismo b puede ser válido.

Por otro lado, si se consideran las ecuaciones generales de velocidad de la Tabla XXXIV, puestas en función de las presiones parciales, e introduciendo las condiciones $p_R = 0$ y $p_S =$ constante, se llega a la conclusión de que sólo son posibles los mecanismos b, f e i, dado que la representación de los resultados experimentales de v frente a p_A , figura 31, no da una línea recta, ni tampoco un valor constante. Se observa, sin embargo, que la velocidad de reacción presenta un máximo para cierto valor de p_A , por lo

TABLA XXXVI

P_{MCHa}	P_H	P_N	P_{TOL}	Temp. °C	$v_o \times 10^4$	$v_5 \times 10^4$
0,04	0,71	0,18	0,00	350	3,6	3,7
0,09	0,71	0,13	0,00	"	6,7	5,0
0,11	0,71	0,11	0,00	"	5,5	3,7
0,22	0,71	0,00	0,00	"	3,4	2,9
0,04	0,71	0,18	0,00	370	6,7	7,1
0,09	0,71	0,13	0,00	"	16,0	12,1
0,11	0,71	0,11	0,00	"	14,5	11,1
0,22	0,71	0,00	0,00	"	12,5	10,5
0,04	0,71	0,18	0,00	390	14,1	13,8
0,09	0,71	0,13	0,00	"	24,8	18,6
0,11	0,71	0,11	0,00	"	27,6	18,6
0,22	0,71	0,00	0,00	"	21,1	15,1
0,06	0,71	0,00	0,18	390	7,3	5,9
0,17	0,71	0,00	0,06	"	15,5	10,5
0,19	0,71	0,00	0,03	"	16,8	11,5
0,21	0,71	0,00	0,01	"	20,0	13,5

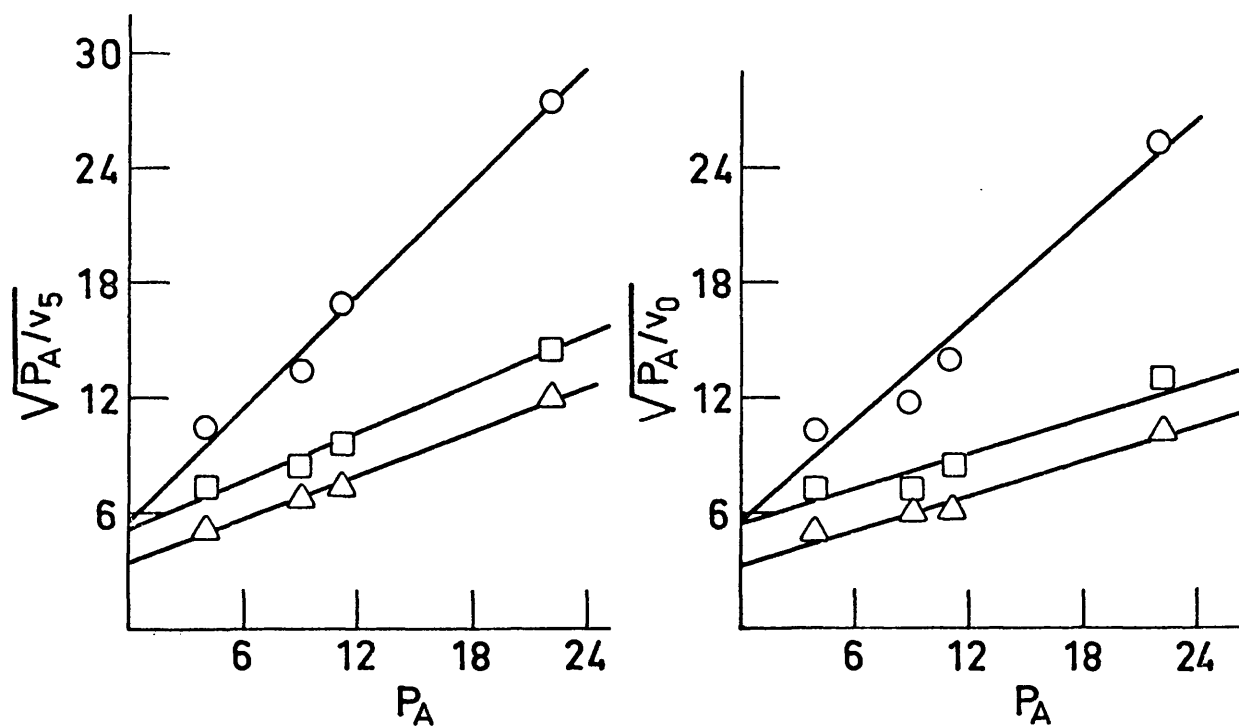
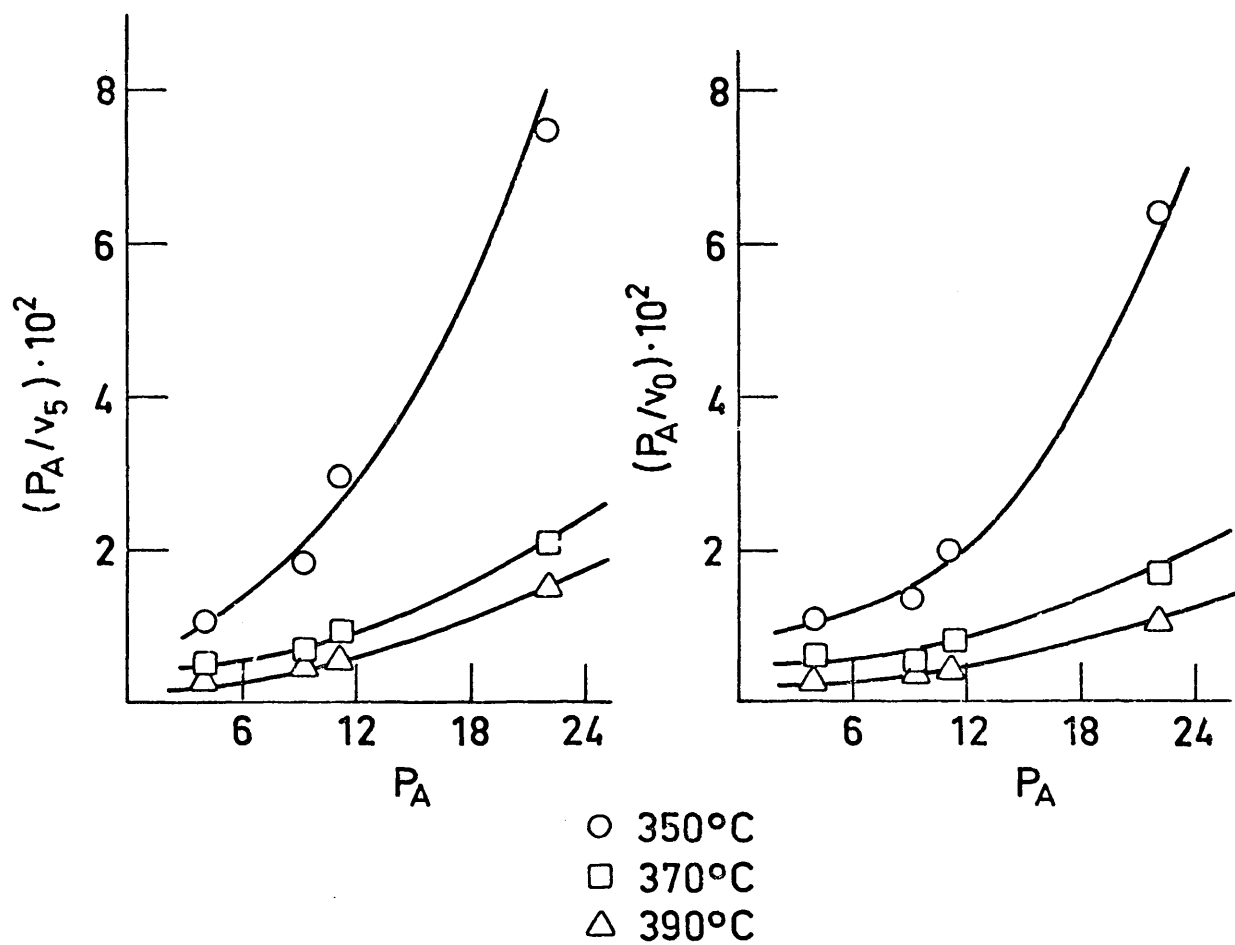


Fig. 30

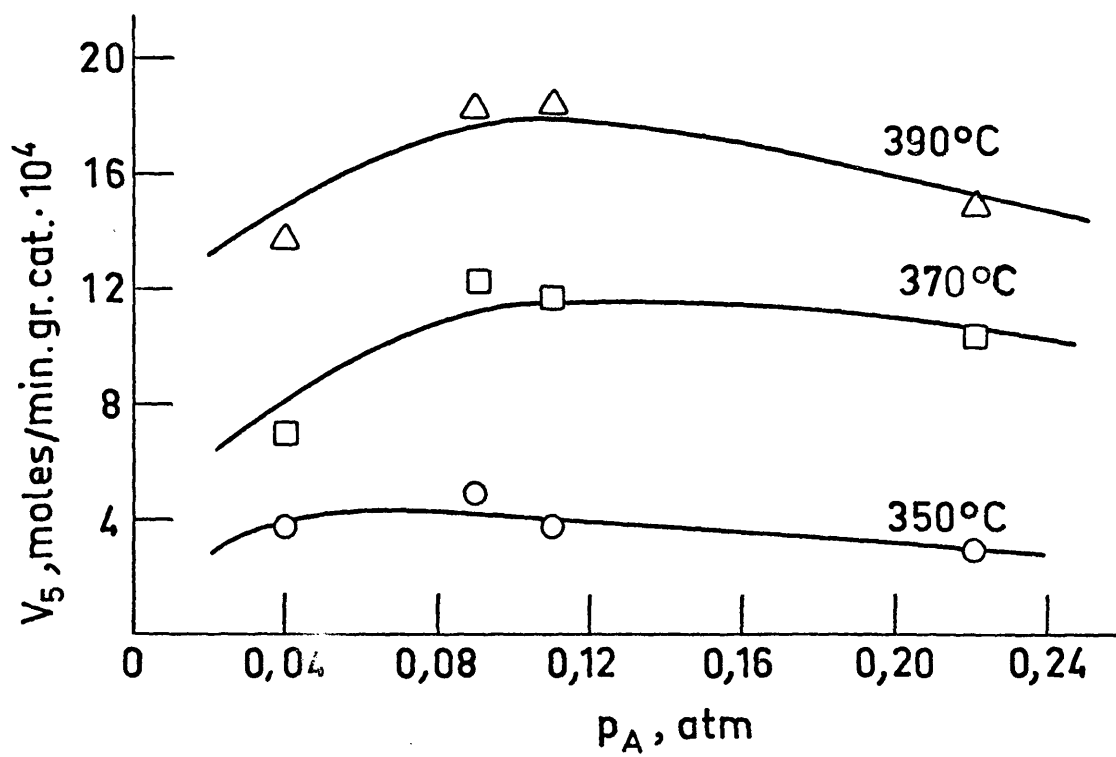
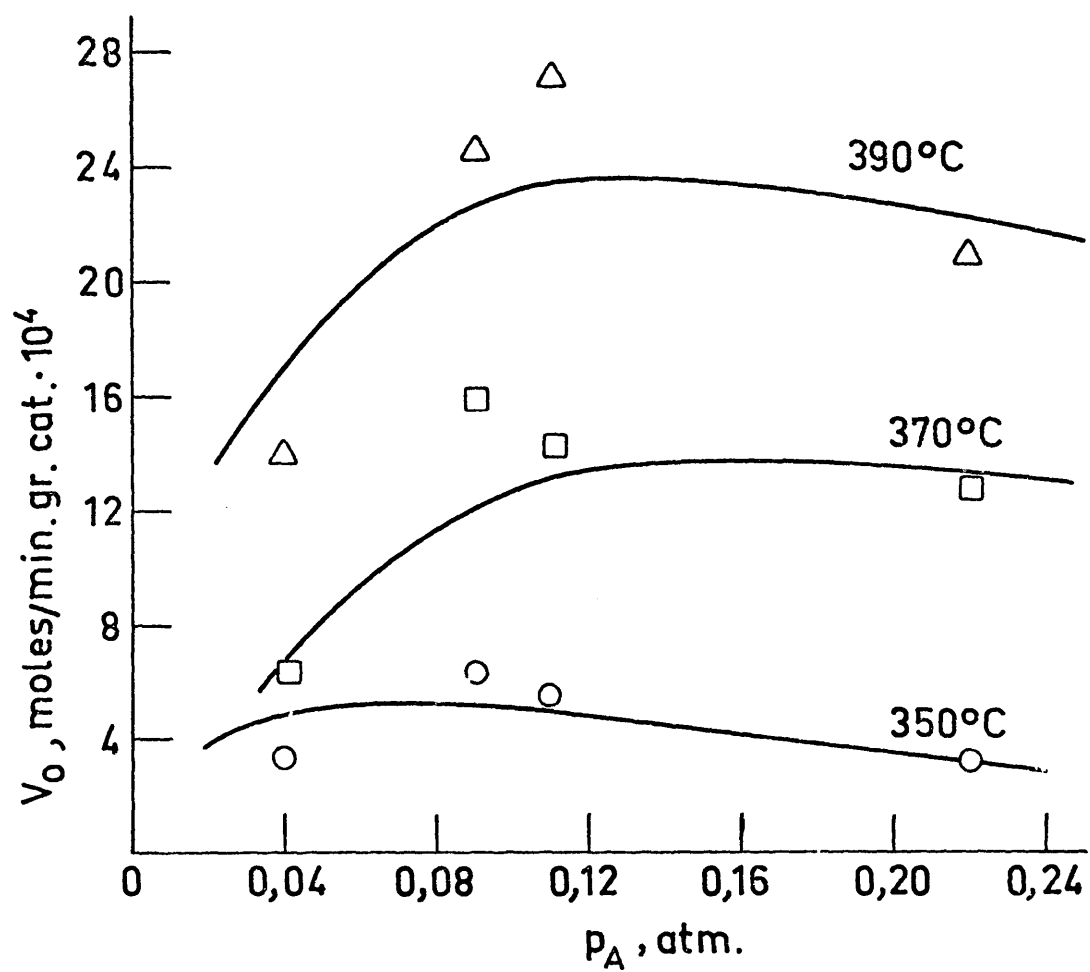


Fig. 31

que esta condición se puede utilizar para eliminar alguna de las tres ecuaciones seleccionadas.

Un análisis matemático de las ecuaciones correspondientes a esos tres mecanismos, b, f e i, nos muestra que sólo la ecuación correspondiente a b presenta puntos críticos. Derivando dicha ecuación se tiene

$$\frac{dv}{dp_A} = \frac{1 \cdot s \cdot \vec{k} \cdot K_A (1 - K_A \cdot p_A)}{(1 + K_A \cdot p_A)^3}$$

y al igualar esta primera derivada a cero se tiene el valor $p_A = \frac{1}{K_A}$ para el cual la ecuación debe presentar un máximo.

Se llega así, pues, a que la única ecuación de todas las postuladas que en principio se ajusta a los datos experimentales obtenidos con metilciclohexano más hidrógeno es la correspondiente al mecanismo b, que tiene la forma general:

$$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L}{2 (1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S \cdot f_S)^2} \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S \right) \quad [1]$$

IV. 5. d. - Cálculo de los parámetros de la ecuación de velocidad.

La ecuación general [1] en su forma reducida (Tabla XXXV) viene dada por la expresión:

$$\frac{p_A}{v} = d + a \cdot p_A + b \cdot p_A + c \cdot p_S \quad (2)$$

Cuando el reactante no contiene tolueno y, además, se mantiene constante la presión parcial de hidrógeno, la ecuación [2] se transforma en:

$$\frac{p_A}{v} = D + a \cdot p_A \quad (3)$$

siendo $D = d + c \cdot p_S$

Utilizando los valores de v_o , v_5 y p_A correspondientes a la alimentación con metilciclohexano e hidrógeno dados en la Tabla XXXVI, y aplicando el método de ajuste por mínimos cuadrados, se han calculado dos series de valores de D y a a las tres temperaturas ensayadas. Estos valores se dan en la Tabla XXXVII.

TABLA XXXVII

Temp °C	tiempo = 0 h		tiempo = 5 h	
	D	a	D	a
350	5,42	86,76	5,87	98,09
370	5,56	32,34	5,33	40,58
390	3,68	28,44	3,67	37,83

Con objeto de comprobar la validez de la ecuación 3, se han sustituido los valores de D y a en dicha ecuación, y dando distintos valores a p_A se han calculado los correspondientes a v_0 y v_5 , los cuales aparecen en forma de línea continua en la figura 31, junto con los puntos obtenidos experimentalmente. Como puede observarse, a la 5^a hora de tiempo de reacción la concordancia es satisfactoria a las tres temperaturas, mientras que a tiempo cero las desviaciones son bastante notables, sobre todo a la temperatura más alta. Se ve, no obstante, que en ambos casos la forma de las curvas es semejante.

El que a tiempo cero las desviaciones sean mayores es probable que se deba al mayor error experimental de las primeras medidas, el cual a su vez se amplía al aplicar la función expo-

nencial adoptada para el cálculo de la velocidad de reacción a ese tiempo.

El hecho de que la ecuación seleccionada reproduzca satisfactoriamente los datos experimentales de velocidad tomados en la zona en la que la actividad del catalizador es casi constante, indica que el mecanismo que representa esa ecuación es el más probable. Y el que los datos extrapolados a tiempo cero se distribuyan, aunque con mucha dispersión, según una curva del mismo tipo, parece también indicar que el mecanismo de la reacción es el mismo y no se ve afectado por la desactivación.

Volviendo de nuevo a la ecuación [2] , cuando se alimenta con mezclas de metilciclohexano-tolueno y se mantiene constante el hidrógeno, ésta se puede transformar en:

$$\frac{p_A}{v} = D + a \cdot p_A + b \cdot p_R \quad [4]$$

haciendo también $D = d + c \cdot p_S$

Empleando el mismo procedimiento de antes y tomando todos los datos disponibles de v_5 a 390°C, con y sin tolueno, se han calculado los valores de los parámetros D, a y b,

los cuales se dan a continuación:

$$D = 2,76 \qquad a = 43,50 \qquad b = 28,85$$

Analógamente a como se ha hecho anteriormente, sustituyendo los valores de estos parámetros en la ecuación [4] y dando distintos valores a p_A y p_R se ha calculado la velocidad de reacción, la cual se compara gráficamente con la experimental en la figura 32. La curva de trazo continuo corresponde a los valores calculados y la discontinua a los datos experimentales.

Como puede observarse ambas curvas muestran que el tolueno inhibe la reacción, pues compite con el metilciclohexano adsorbiéndose sobre los centros activos. Sin embargo la curva experimental se aparta un poco de la calculada, indicando que el efecto inhibitor es superior al que predice la ecuación de velocidad.

Una posible explicación a esta desviación podría estar en el mecanismo de desactivación del catalizador, el cual parece que se ve favorecido al introducir tolueno en la alimentación.

Aunque no se conocen estudios detallados sobre el mecanismo químico de desactivación de catalizadores por carbonización

ción, se ha dicho anteriormente que generalmente se admite que este tipo de desactivación se produce al recubrirse la superficie del catalizador por compuestos de alto peso molecular y con gran deficiencia de hidrógeno, los cuales por polimerización y condensación llegan a formar un depósito de carbón. Además, estudios relativamente recientes (71, 72) ponen de manifiesto que en este tipo de desactivación es sumamente importante el contenido en aromáticos y olefinas de la alimentación, pues estos compuestos son los promotores de ese proceso.

En este sentido conviene resaltar que los experimentos realizados añadiendo una pequeña cantidad de metilciclohexenos (Tabla XXXII) muestran que la velocidad de formación de tolueno disminuye al aumentar el contenido en metilciclohexenos de la alimentación. Y dado que otros autores (61, 66, 67) indican que en la deshidrogenación de ciclohexano el paso determinante es la formación del ciclohexeno, creemos que en nuestro caso la menor velocidad que se obtiene se debe a una mayor desactivación en los primeros instantes de la reacción, favorecida por la mayor presencia de los metilciclohexenos.

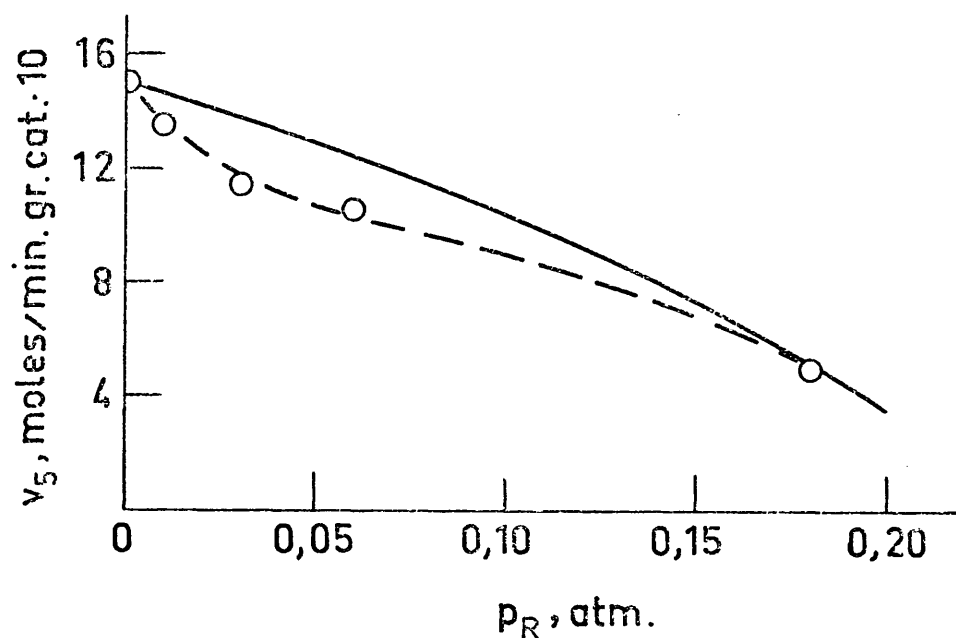
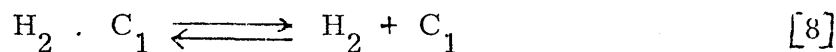
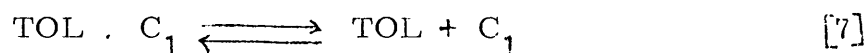
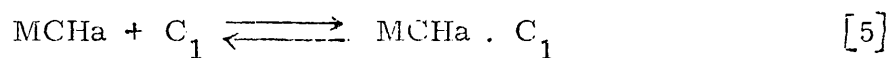


Fig. 32

Esto nos induce a pensar que el fenómeno de desactivación, que tiene lugar paralelamente (a partir de los metilciclohexenos o metilciclohexadienos) y en serie (a partir del tolueno), haría necesario que en la ecuación [1] se introdujese en el denominador un nuevo término para que pudiese reproducir mejor los resultados experimentales. Y parece evidente que la forma de este término no será simple, pues quizá venga determinado por la cinética de la desactivación.

IV. 5. e. - Mecanismo de la reacción.

Por aplicación del método de HOUGEN y WATSON se ha llegado a la conclusión que de todos los mecanismos postulados el más probable es el denominado mecanismo b, que corresponde a la siguiente secuencia de etapas elementales:

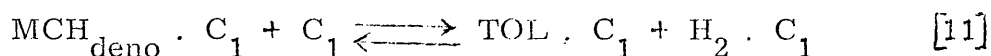


donde C_1 es un centro activo.

De todas ellas el paso controlante de la velocidad de reacción es la etapa [6], o sea la reacción de superficie, y según hemos visto la ecuación cinética que le corresponde es la [1], que expresada en presiones parciales queda de la forma:

$$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L}{2(1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_A + K_S \cdot p_S)^2} (p_A - \frac{1}{K} \cdot p_R \cdot p_S)$$

Sin embargo conviene tener presente que la etapa correspondiente a la reacción de superficie, [6], por las razones mencionadas anteriormente, no es una etapa elemental sino que representa una simplificación de un mecanismo más complejo que comprende una serie de pasos intermedios en los que intervienen metilciclohexeno y metilciclohexadieno:

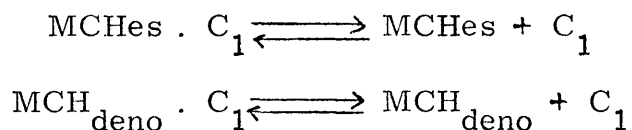


De estos pasos, uno de ellos, muy probablemente el [9] sea el que controle la velocidad de la reacción de superficie, y los otros sean bastante rápidos. Esto se ha tratado de comprobar realizando algunos experimentos con mezclas de metilciclohexano - metilciclohexeno. Sin embargo los resultados de estos experimentos (Tabla XXXII) no parecen indicar lo que se pretendía demostrar, pues, por el contrario, aparece un efecto de inhibición de la reacción, incluso superior al producido por el tolueno, cuando no cabe esperar que el metilciclohexeno se adsorba más fuertemente que el tolueno.

Puesto que otros autores proponen (66), e inclu

so algunos demuestran (61, 67), que en la deshidrogenación de ciclohexano el paso más lento es precisamente la formación del ciclohexeno, nos inclinamos a creer que en el caso del metilciclohexano sucederá de forma análoga, y que el efecto de inhibición que observamos es principalmente producido por el mecanismo de desactivación. En apoyo de esto es interesante señalar que el valor de la constante α , de la función exponencial de desactivación anteriormente usada, es ligeramente mayor cuando la alimentación contiene metilciclohexeno que cuando contiene tolueno y, además, se ha observado también que su valor aumenta cuando se incrementa la presión parcial de metilciclohexenos.

Para completar el esquema del mecanismo de reacción habría que añadir otras dos etapas:



que corresponderían a la adsorción o desorción de los compuestos intermedios.

En efecto, la primera de ellas es clara, pues ello lo confirma la presencia de metilciclohexenos en los productos

finales. La segunda, la desorción del metilciclohexadieno, parece que es una reacción más lenta que la formación de tolueno a partir de este compuesto, y por ello no se encuentra en los productos, salvo en el caso de los experimentos con las mezclas metilciclohexano - metilciclohexeno, en los que se han podido observar algunas trazas de metilciclohexadieno.

Coeficiente de temperatura.

Como ya se ha visto anteriormente, el hecho de que todos los experimentos se hayan tenido que realizar a una presión parcial de hidrógeno constante, ha motivado que no se haya podido calcular el parámetro c de la ecuación reducida correspondiente al mecanismo seleccionado como más probable. De aquí que tampoco se haya podido determinar el parámetro d y, por consiguiente, ni la constante de velocidad \bar{k} , ni las constantes de adsorción K_A , K_R y K_S , correspondientes a metilciclohexano, tolueno e hidrógeno, respectivamente.

Por ello, con el fin de tener una información cinética adicional, se ha calculado el coeficiente de temperatura para

cada presión parcial de metilciclohexano, utilizando para esto una representación tipo Arrhenius de $\log. v_5$ frente a $1/T$. Los valores obtenidos mediante ajuste por mínimos cuadrados para cada presión parcial de metilciclohexano aparecen en la figura 33, en donde, para mayor claridad, se ha repetido la ordenada.

Como puede observarse, no se obtiene un valor único para las cuatro presiones de metilciclohexano, como cabría esperar utilizando las constantes de velocidad, sino tres valores, que en la practica pueden quedar reducidas a dos: 26 y 33 Kcal/mol, y que no difieren entre si grandemente. Es posible que este pequeño aumento que se observa al incrementar la presión parcial de metilciclohexano pudiese ser debido al efecto del hidrógeno sobre la actividad catalítica (apartado III. 4. b.), pues en los experimentos se mantuvo constante la presión parcial de hidrógeno, pero la relación molar $H_2/MCHa$ disminuyó al aumentar la presión de metilciclohexano.

De todos modos ambos valores están dentro del rango que se menciona en la bibliografía para esta reacción, si bien en cada caso el catalizador es diferente. Así, por ejemplo, en (65), sobre un catalizador de Al_2O_3-Pt , se obtuvo una energía de activa-

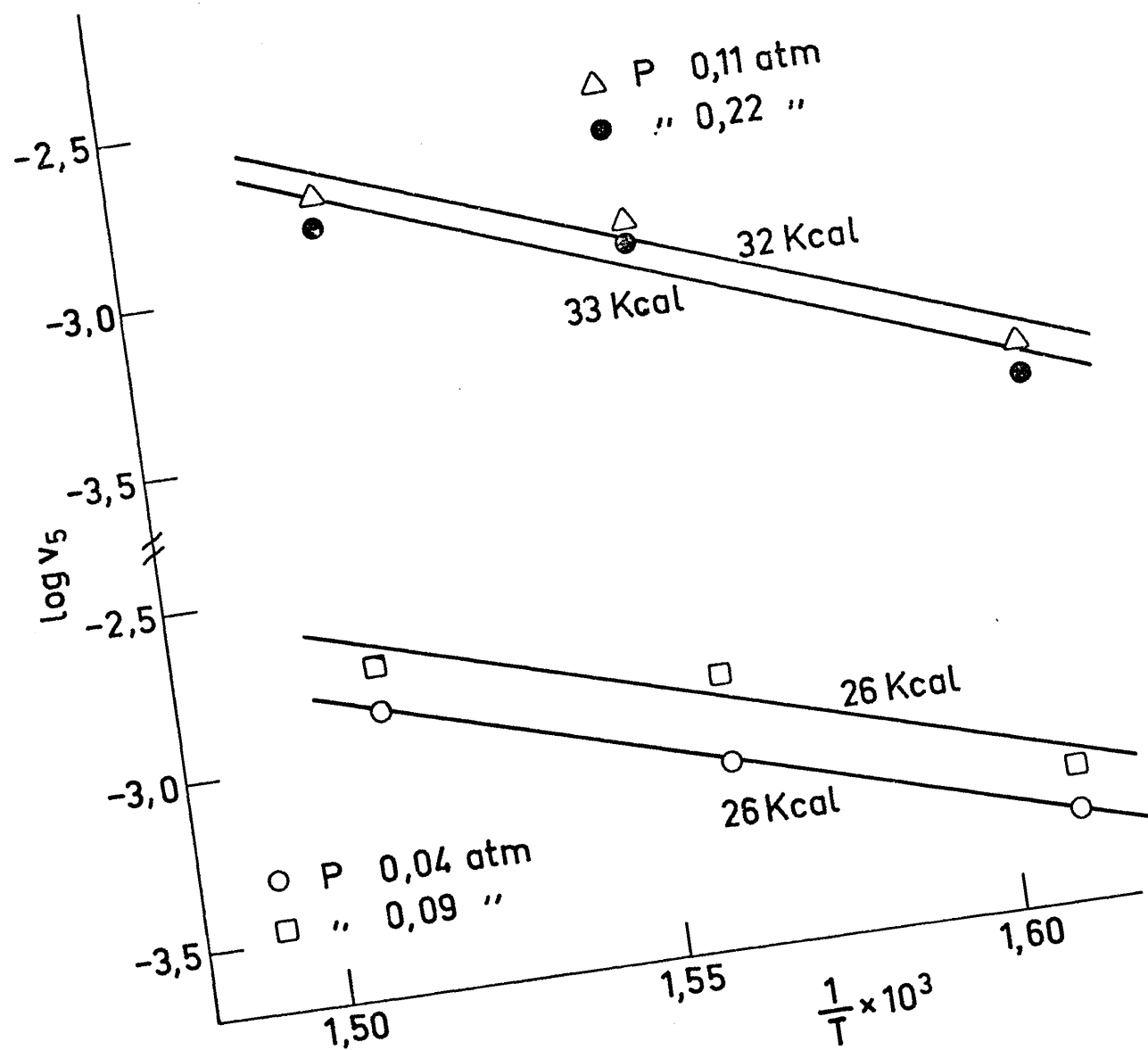


Fig. 33

ción aparente de 33 Kcal/mol para el intervalo de temperatura 315-
-372°C, y en (73), sobre un catalizador de alúmina-Cr₂O₃, en el in
tervalo 470-520°C se dan 21,5 Kcal/mol.

V. - RESUMEN Y CONCLUSIONES

V. - RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han estudiado las propiedades catalíticas de zeolitas tipo Y intercambiadas con los elementos de transición platino, níquel y cromo.

Con este fin se han preparado tres zeolitas con diferente grado de intercambio en cromo, tres intercambiadas con níquel, una de platino, otra nétamente ácida, y un catalizador de platino soportado sobre la zeolita ácida anterior. Todos estos catalizadores se sometieron a un tratamiento de activación en atmósfera de H_2 ó N_2 , resultando así dos series diferentes. Junto con estas zeolitas se ha utilizado, con fines comparativos, un catalizador comercial de $Pt-Al_2O_3$.

Con objeto de caracterizar los catalizadores preparados, se determinaron sus áreas específicas utilizando el método B. E. T; también se comprobó su cristalinidad, antes y después de su tratamiento de activación, utilizando para ello un difractómetro de rayos X. Se determinó, además, la acidez de estas zeolitas por adsorción de piridina, utilizando espectroscopía de infrarrojo, y se observó que todas ellas presentaban centros ácidos Brönsted, si bien en número diferente y con

distinta fuerza. En las zeolitas YNaH y en la YNaHPt se observó, además, claramente la presencia de centros ácidos Lewis, sin embargo en las de níquel y cromo su presencia fué difícil de dilucidar.

La actividad catalítica de las dos series de zeolitas preparadas se midió utilizando como reacción de ensayo la descomposición del metilciclohexano, el cual dado su versatilidad para descomponerse según diferentes reacciones (deshidrogenación, isomerización, hidrocraqueo, desproporcionación y demetilación), ha permitido estudiar la selectividad de cada zeolita y relacionarla con el tipo de elemento intercambiado y con el contenido de metal o grado de intercambio, así como también con sus propiedades ácidas.

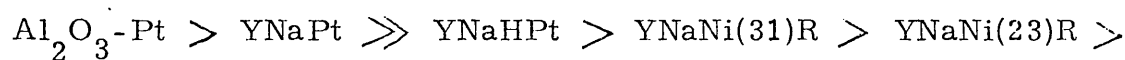
Para realizar este estudio se diseñó y montó un reactor dinámico, que opera a presión atmosférica y en régimen diferencial.

Se ha estudiado en primer lugar la actividad y selectividad de las zeolitas activadas en presencia de H_2 , después las activadas con N_2 , posteriormente, sobre dos de ellas se estudió, más detalladamente, la influencia de la temperatura de reacción y del tiempo de contacto aparente, W/F , sobre su actividad y selectividad.

Finalmente, se ha estudiado también la cinética y mecanismo de la reacción de deshidrogenación del metilciclohexano a tolueno sobre la zeolita YNaPt, en el intervalo de temperatura 350 - 390°C.

Como consecuencia del estudio realizado se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. - Todos los catalizadores preparados, excepto las zeolitas de cromo, presentan desactivación en el transcurso de la reacción, si bien en diferente grado. El H_2 tiene una clara influencia en disminuir la desactivación, encontrándose que con una relación molar $H_2/MCHa \geq 2$ la desactivación tiende a ser mínima.
2. - En la serie de catalizadores activados con H_2 se encontró el siguiente orden de actividad por gramo de metal:



3. - Las características ácidas de los catalizadores de la serie anterior influyen directa o indirectamente sobre su actividad catalítica, así

como sobre su selectividad. Los catalizadores poco ácidos, tales como el Al_2O_3 -Pt y la zeolita YNaPt son muy activos y, además, 100% selectivos a tolueno. Sin embargo, la zeolita YNaHPt y las de níquel, que presentan claramente centros ácidos Brönsted, se comportan como catalizadores típicamente bifuncionales, predominando en ellos la reacción de isomerización, tanto, más cuanto mayor es la acidez de la zeolita.

4. - En la serie de zeolitas activadas en presencia de N_2 , la actividad catalítica aumenta con la acidez del catalizador, y su selectividad es también función de su acidez; así, sobre la zeolita más ácida YNaH, la reacción predominante es la isomerización, mientras que sobre las de níquel y cromo es la deshidrogenación.
5. - La formación de tolueno y de dimetilciclopentano sobre la serie de zeolitas activadas con N_2 , principalmente en el caso de la zeolita YNaH, se atribuye a la existencia de un mecanismo tipo iónico, basado sólo en la presencia de centros Brönsted y Lewis sobre la superficie de las zeolitas. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la presencia de los centros mencionados y la información encontrada en la bibliografía, se propone un esquema general para los mecanismos de deshidrogenación y de isomerización de metilciclohexano.

6. - El efecto de la presencia del H_2 sobre la actividad de las zeolitas YNaH y YNaHPt, en el primer caso inhibiendo la reacción y en el segundo promoviéndola, parece sustentar la hipótesis de que el mecanismo de reacción es diferente en ambas zeolitas.
7. - Las variaciones observadas en la distribución de productos de reacción sobre las zeolitas YNaPt y YNaNi(22)R, tanto con la temperatura como con el factor tiempo, W/F , ponen de manifiesto la importancia de los dos componentes del catalizador bifuncional.
8. - Las variaciones de las selectividades a cada producto con el factor W/F indican que los metilciclohexenos son productos intermediarios en la deshidrogenación a tolueno, así como también en la isomerización a dimetilciclopentano.
9. - Aplicando el método de Hougen y Watson se obtiene como mecanismo de reacción más probable para la deshidrogenación del metilciclohexano a tolueno, el correspondiente a dos centros activos iguales, siendo la reacción de superficie el paso controlante de la velocidad.
10. - Se ha obtenido como ecuación de velocidad de reacción la siguiente:

$$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L}{(1 + K_A f_A + K_R f_R + K_S f_S)^2} (f_A - \frac{1}{K} f_R f_S)$$

donde K_A , K_R y K_S son los coeficientes de adsorción del metilciclohexano, tolueno e hidrógeno, respectivamente, \vec{k} la constante de velocidad, L el número de centros activos libres por unidad de superficie, s el número de centros activos que rodean a uno dado y f_A , f_R , f_S las fugacidades de metilciclohexano, tolueno e hidrógeno respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) CIAPETTA, F. G., DOBRES, R. M., BAKER, R. W.; "Catalysis"
6, 495, Emmett, P. H., ed., Reinhold Pub. Corp.,
New York, (1958).
- (2) LE PAGE, J. F.; III Simposio Iberoamericano de Catálisis (Caracas,
1972), Acta Científica Venezolana, 24, Supl. nº 2, 20
(1973).
- (3) HAENSEL, V., DONALDSON, G. R.; Ind. Eng. Chem. 43, 2102
(1951).
- (4) MILLS, G. A., HEINEMANN, H., MILLIKEN, T. H., OBLAD, A.
G.; Ind. Eng. Chem. 45, 134 (1953).
- (5) WEISZ, P. B., SWEGLER, E. W.; Science 126, 31 (1957).
- (6) HINDIN, S. G., WELLER, S. W., MILLS, G. A.; J. Phys. Chem.
62, 244 (1958)
- (7) McHENRY, K. W., BERTOLACINI, R. J., BRENNAN, H. M.,
WILSON, J. L., SEELIG, H. S.; Actes Congr. Intern.
Catalyse, 2º (Paris 1960), 2295, Techniq, Paris (1961)
- (8) CIAPETTA, F. G., WALLACE, D. N.; Catalysis Rev., 5 (1), 67
(1971).
- (9) MEIER, W. M., OLSON, D. H.; Molecular Sieves Zeolites, A.C.S.
Advan. Chem. Ser., 101, 155 (1971)

- (10) VENUTO, P. B.; LANDIS, P. S.; Advan. Catalysis, 18, 259 (1968)
- (11) TURKEVICH, J.; Catalysis Rev., 1, 1 (1968).
- (12) REES, L. V. C.; Reports Progr. Appl. Chem., 54, 655 (1969).
- (13) BELABBES, R., VERGNAND, J. M.; Chimie et industrie Genie Chimique 104, 1407 (1971).
- (14) LEACH, H. F.; Ann. Report. Progr. Chem. (A), 68, 195 (1971).
- (15) OBLAD, A. L.; Oil Gas J., Marzo (1972).
- (16) BURD, S. D. Jr., MAZIUK, J.; Hydrocarbon Processing, 97-101, Mayo (1972).
- (17) MILLER, R. L.; Chem. Eng. 79 (5), 60 (1972).
- (18) Oil Gas J., 69 (10), 44 (1971)
- (19) KOUWENHOVEN, H. W., VAN ZIJLL LANGHOUT, W. C.; Chem. Eng. Progr. 67 (4), 65 (1971).
- (20) RABO, J. A., PICKERT, P. E., STAMIREN, D. N., BOYLE, J. E.; Actes Congr. Intern. Catalyse 2^e (Paris 1960), 2055, Techniq, Paris (1961).
- (21) PICKERT, P. E., RABO, J. A., DEMPSEY, E., SCHOMAKER, V.; Proc. 3rd. Intern. Cong. Catalysis (Amsterdam, 1964), 714. North Holland (1965).
- (22) VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S.; J. Catal. 5, 484 (1966).
- (23) KOUNENHOVEN, H. W.; Molecular Sieves Zeolites, A. C. S. Advan. Chem. Ser. 121, 529 (1973).

- (24) LEWIS, P. H.; J. Catal. 11, 162 (1968)
- (25) BROOKS, C. S., CHRISTOPHER, G. L. M.; J. Catal. 10, 211 (1968).
- (26) BOUDART, M.; Advan. Catal., 20, 153 (1969)
- (27) REMAN, W. G., ALI, A. H., SCHUIT, G. C. A.; J. Catal. 24, 8 (1971).
- (28) KUBO, T., ARAI, H., TOMINAGA, H., KUNUGI, T.; Bull. Chem. Soc. Japan 45, 607 (1972)
- (29) DALLA BETTA, R. A., BOUDART, M.; Vth, Intern. Congr. Catalysis, Palm Beach, paper 100 (1972).
- (30) PENCHEV, V., MINCHEV, H., KANAZIREV, V., TSOLOVSKI, I.; Molecular Sieves Zeolites, A. C. S. Advan. Chem. Ser. 102, 434 (1970).
- (31) RICHARDSON, J. T.; J. Catal. 21, 122 (1971).
- (32) KUBO, T., ARAI, H., TOMINAGA, H., KUNUGI, T.; Bull. Chem. Soc. Japan 45, 613 (1972).
- (33) BEECHER, R., VOORHIES, A. Jr.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 8, 366 (1969).
- (34) VOORHIES, A. Jr. HOPPER, J. R.; Molecular Sieves Zeolites, A. C. S., Advan. Chem. Ser. 102, 410 (1971).
- (35) ALLAN, D. E., VOORHIES, A. Jr.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11, 159 (1972).

- (36) MAYS, R. L., PIKERT, P. E., BOLTON, A. P., LANEWALA, M. A.; Oil Gas J., 63, nº 20, 91 (1965).
 - (37) MILTON, R. M.; Pat. U. S. 3,236,903, Feb. 22 (1966)
 - (38) Molecular Sieve Abstracts, 2, nº 2 (1972); Ibid., 3, nº 1 (1973)
 - (39) LOPEZ AGUDO, A., BADCOCK, F. R., STONE, F. S.; 4º Congr. Intern. Catal., Moscú, 1968, Preprints nº 59.
 - (40) STONE, F. S., LOPEZ AGUDO, A.; Z. Physik. Chem. Neue Folge, 64, 11 (1969).
 - (41) GASCO SANCHEZ, L.; "Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa", Ediciones Junta de Energía Nuclear, Madrid (1969).
 - (42) ROHRER, J. C., SINFELT, J. H.; J. Phys. Chem. 66, 1193 (1962).
 - (43) SINFELT, J. H., ROHRER, J. C.; J. Phys. Chem. 65, 978 (1961)
 - (44) ROHRER, J. C., HURWITZ, H., SINFELT, J. H.; J. Phys. Chem. 65, 1458 (1961).
 - (45) WYNSBERGHE, J. van, L'HOMME, G. A.; J. Chem. Phys., 70, 54 (1973).
 - (46) RITCHIE, A. W., NIXON, A. C.; Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 5, 59 (1966).
 - (47) HOUGEN, O. A., WATSON, K. M., RAGATZ, R. A., "Chemical Process Principles, 2, Thermodynamics", 2º ed., John Wiley and Sons, New York, 1004-13 (1959).
- ANDERSEN, J. W., BEYER, G. H., WATSON, K. M.; "Nat. Pe-

troleum News, Tech. Sec.", 36, R - 476, julio (1944).

- (48) ROSSINI, F. D.; Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Am. Petrol. Inst. Research Proj. 44, (1953).
- (49) FIGUERAS, F., GOMEZ, R., PRIMETT, M.; Molecular Sieves, A. C. S. Advan. Chem. Ser. 121, 480 (1973).
- (50) BRIDGES, J. M., RYMER, G. T., MacIVER, D. S.; J. Phys. - Chem., 66, 871 (1962).
- (51) CUSUMANO, J. A., DEMBINSKI, F. E., SINFELT, J. H.; J. Catal. 5, 471 (1966).
- (52) TAYLOR, W. F., YATES, D. J. C., SINFELT, J. H.; J. Phys. Chem. 68, 2962 (1964); J. Catal. 4, 374 (1965).
- (53) FIGUERAS, F., MENCIAER, B., De MOURGUES, L., NACCACHE, C., TRAMBOUZE, Y.; J. Catal, 19, 315 (1970).
- (54) EGERTON, T. A., STONE, F. S.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 69, 22 (1973).
- (55) SELINA, M., WENCKE, K.; Z. Anorg. Allg. Chem., 387, 190 (1972).
- (56) BENESI, H. A.; J. Catal. 8, 368 (1967).
- (57) GERMAIN, J. E., BASSERY, L., BLANCHARD, M.; Bull. Soc. Chim. France, 25, 958 (1958).
- (58) PLANK, R. B., SIBBERT, D. J., SMITH, R. B.; Ind. Eng. Chem. 49, 742 (1957).

- (59) MINACHEV, Kh, GARANIN, V., ISAKOVA, T., KHARLAMOV, V.,
BOGOMOLOV, V.; Molecular Sieves Zeolites, A. C. S.
Advan. Chem. Ser. 102, 441 (1971).
- (60) DAVIS, B. H.; J. Catal., 29, 395 (1973)
- (61) HERINGTON, E. F. G., RIDEAL, E. K.; Proc. Roy. Soc. A 190,
289 (1947).
- (62) JOHANSON, L. N., WATSON, K. M.; Nat. Petrol. News, Techn.
Section, agosto y septiembre (1946).
- (63) YANG, K. H., HOUGEN, O. A.; Chem. Eng. Progress., 46, 146
(1950).
- (64) LAIDLER, K. J.; "Catalysis" 1, pág. 128, Emmett, P. H. Ed.
Reinhold Pub., New York, (1954).
- (65) SINFELT, J. H., HURWITZ, H., SHULMAN, R. A.; J. Phys.
Chem. 64, 892 (1960).
- (66) MAATMAN, R. W., MAHAFFY, P., HOEKSTRA, P., ADDINK,
C.; J. Catal. 23, 105 (1971).
- (67) HISHIDA, T., UCHIJIMA, T., YONEDA, Y.; J. Catal., 17, 287
(1970).
- (68) SUSSMAN, M., POTTER, C.; Ind. Eng. Chem., 46, 457 (1954).
- (69) KREMENIC ORLANDINI, G.; Tesis doctoral, Universidad de Ma-
drid, Octubre (1956).
- (70) GRAVEN, W. M., WELLER, S. W., PETERS, D. L.; Ind. Eng.
Chem. Prod. Res. Develop., 5, 183 (1966).

- (71) APPLEBY, W. G., GIBSON, J. W., GOOD, G. M.; Ind, Eng.
Chem. Process. Design. Develop., 1, 102 (1962).
- (72) OZAWA, Y., BISCHOFF, K. B.; Ind. Eng. Chem. Process. De-
sign. Develop., 7, 67 (1968).
- (73) ISAGULYANTZ, G. V., KAMDROVA, E. N., A. A. BALANDIN.;
Dokl. Akad. Nauk. Ser. Khim., 164, 1307 (1965).

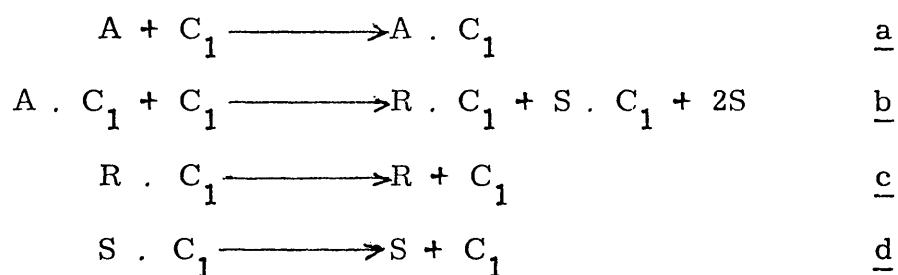
APENDICE

APENDICE

DEDUCCION DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD

ESQUEMA A. - Se adsorben el metilciclohexano, tolueno e hidrógeno.

Si llamamos C_1 a un centro activo en la superficie del catalizador, y recordando que hemos llamado A al metilciclohexano, R al tolueno y S al hidrógeno, podemos esquematizar el mecanismo de la siguiente forma:



si a, b, c ó d son los pasos determinantes de la velocidad de reac-ción, resultarán ecuaciones de velocidad diferentes.

Mecanismo a. - La adsorción del metilciclohexano como paso determi-
nante de la velocidad de reacción.

Consideramos en este caso que sólo la reacción

a se encuentra alejada del equilibrio, mientras las reacciones b, c y d están en situación de equilibrio.

Sean:

v = velocidad de reacción de a

\vec{v} = velocidad de la reacción directa

\overleftarrow{v} = velocidad de la reacción inversa

por lo que $v = \vec{v} - \overleftarrow{v}$

Sabemos que $\vec{v} = \vec{k} \cdot f_A \cdot c_1$

donde \vec{k} = constante de velocidad de la reacción directa

f_A = fugacidad de metilciclohexano

c_1 = concentración de los centros activos libres por unidad de superficie.

y que $\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot c_A$

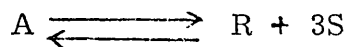
donde k = constante de velocidad de la reacción inversa

c_A = concentración, en moles, de metilciclohexano adsorbido por unidad de superficie.

Por lo tanto, la velocidad de reacción será:

$$v = \vec{k} \cdot f_A \cdot c_1 - \overleftarrow{k} \cdot c_A \quad (1)$$

Si aplicamos L. A. M. a la reacción total:



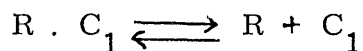
tenemos

$$K = \frac{f_R \cdot f_S^3}{f_A} \quad (2)$$

de donde

$$f_A = \frac{1}{K} f_R \cdot f_S^3 \quad (3)$$

Si consideramos el equilibrio de desorción-adsorción del tolueno



tenemos

$$K_R = \frac{c_R}{f_R \cdot c_1}$$

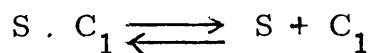
siendo c_R = concentración, en moles, de tolueno adsorbido por
por unidad de superficie

f_R = fugacidad del tolueno.

de donde

$$c_R = K_R \cdot f_R \cdot c_1 \quad (4)$$

Si consideramos también el equilibrio de desorción-adsorción del
hidrógeno



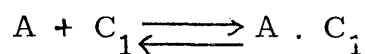
tenemos

$$K_S = \frac{c_S}{f_S \cdot c_1}$$

de donde

$$c_S = K_S \cdot f_S \cdot c_1 \quad (5)$$

Si a la adsorción del metilciclohexano, que es el paso que hemos supues
to alejado del equilibrio



aplicando L. A. M.

$$K_A = \frac{c_A}{f_A \cdot c_1}$$

de donde

$$c_A = K_A \cdot f_A \cdot c_1 \quad (6)$$

Si aquí reemplazamos el valor de f_A de ecuación (3)

$$c_A = \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 \cdot c_1 \quad (7)$$

Como c_1 , el número de centros activos libres por unidad de superficie, es igual al número total de centros activos por unidad de superficie, L , menos el número de centros ocupados por las moléculas de metilciclohexano, tolueno e hidrógeno, podemos expresarlo como:

$$c_1 = L - (c_A + c_R + c_S) \quad (8)$$

Si en (8) reemplazamos los valores de c_A , c_R y c_S dados en (7), (4) y (5), tendremos:

$$c_1 = L - \left(\frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 \cdot c_1 + K_R \cdot f_R \cdot c_1 + K_S \cdot f_S \cdot c_1 \right)$$

de donde

$$c_1 = \frac{L}{\left(1 + \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 + K_R \cdot f_R + K_S \cdot f_S \right)} \quad (9)$$

Si reemplazamos en la expresión de la velocidad de reacción, ecuación (1), el valor de c_A dado por (7), tendremos:

$$v = \vec{k} \cdot f_A \cdot c_1 - \overleftarrow{k} \cdot \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 \cdot c_1$$

$$v = c_1 \left(\vec{k} \cdot f_A - \overleftarrow{k} \cdot \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 \right)$$

o lo que es lo mismo:

$$v = \vec{k} \cdot c_1 \left(f_A - \frac{K_A}{K} \cdot \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} \cdot f_R \cdot f_S^3 \right) \quad (10)$$

En el equilibrio $v = 0$, y por lo tanto, de la expresión (1) tenemos

$$\vec{k} \cdot f_A \cdot c_1 = \overleftarrow{k} \cdot c_A$$

de donde

$$\frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = \frac{f_A \cdot c_1}{c_A} = \frac{1}{K_A}$$

que al reemplazarlo en la ecuación (10) nos da

$$v = \vec{k} \cdot c_1 \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 \right) \quad (11)$$

Si en esta expresión, reemplazamos el valor de c_1 , dado en (9) tendremos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{\left(1 + \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3 + K_R \cdot f_R + K_S \cdot f_S \right)} \left(f_A - \frac{1}{K} f_R \cdot f_S^3 \right) \quad (12)$$

que es la ecuación cinética correspondiente al mecanismo a.

Mecanismo b. - La reacción de superficie como paso determinante de la velocidad de reacción.

En este caso, suponemos que los pasos a, c y d, del esquema A, están en situación de equilibrio, y el paso b, se encuentra alejado de ella.

La velocidad de la reacción directa será proporcional a la concentración de metilciclohexano adsorbido y al número medio de centros activos equidistantes que rodean a una molécula de metilciclohexano adsorbido.

Sea s = el número de centros equidistantes que rodean a uno dado, así el número de centros libres por unidad de superficie será:

$$c_1 = \frac{s}{2L}$$

Por lo que la velocidad de la reacción directa será:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot c_A \cdot c_1 = \frac{s}{2L}$$

y la velocidad de la reacción inversa:

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot c_R \cdot c_S = \frac{s}{2L} \cdot f_S^2$$

con lo que la velocidad total será:

$$v = \vec{k} \cdot c_A \cdot c_1 \cdot \frac{s}{2L} - k \cdot c_R \cdot c_S \cdot \frac{s}{2L} \cdot f_S^2$$

o lo que es igual

$$v = \frac{s}{2L} (\vec{k} \cdot c_A \cdot c_1 - \overleftarrow{k} \cdot c_R \cdot c_S \cdot f_S^2) \quad (13)$$

Si en (13) reemplazamos los valores de c_A , c_R y c_S dados por las ecuaciones (6), (4) y (5) tendremos

$$v = \frac{s}{2L} (\vec{k} \cdot c_1 \cdot K_A \cdot f_A \cdot c_1 - \overleftarrow{k} \cdot K_A \cdot f_R \cdot c_1 \cdot K_S \cdot c_1 \cdot f_S^2)$$

$$v = \frac{s}{2L} \cdot c_1^2 \vec{k} (K_A \cdot f_A - \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} \cdot K_R \cdot f_R \cdot K_S \cdot f_S^3) \quad (14)$$

de la ecuación (13), para la condición de equilibrio, como $v = 0$ nos da

$$\frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = \frac{c_A \cdot c_1}{c_R \cdot c_S \cdot f_S^2} = \frac{K_A \cdot f_A \cdot c_1 \cdot c_1}{K_R \cdot f_R \cdot c_1 \cdot K_S \cdot f_S \cdot c_1 \cdot f_S^2} =$$

$$= \frac{K_A \cdot f_A}{K_R \cdot f_R \cdot K_S \cdot f_S^3} = \frac{1}{K} \cdot \frac{K_A}{K_R K_S \cdot f_S^2}$$

si ésto lo reemplazamos en la ecuación (14), ésta se transforma en

$$v = \frac{s}{2L} \cdot c_1^2 \cdot \vec{k} (K_A \cdot f_A - \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S) \quad (15)$$

Si en la ecuación (8), dada para el número total de centros activos libres por unidad de superficie, reemplazamos los valores de c_A , c_R y c_S , dados por las ecuaciones (6), (4) y (5), obtenemos para c_1 la expresión:

$$c_1 = \frac{L}{(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S \cdot f_S)} \quad (16)$$

si ésta expresión la reemplazamos en (15), obtenemos

$$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L}{2(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S \cdot f_S)^2} (f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S) \quad (17)$$

que es la ecuación cinética correspondiente al mecanismo b).

Mecanismo c. - Desorción de tolueno como paso determinante de la velocidad de reacción.

Suponemos, en este caso, que la única reacción parcial que está alejada del equilibrio es la correspondiente a la desorción del tolueno. La velocidad de la reacción directa es proporcional a la concentración de tolueno adsorbido por unidad de superficie:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot c_R$$

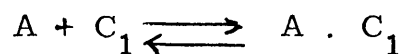
mientras que la velocidad de reacción inversa es proporcional a la fugacidad del tolueno en la interfase gaseosa y al número de centros activos libres

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot f_R \cdot c_1$$

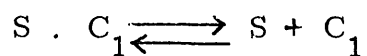
así

$$v = \vec{k} \cdot c_R - \overleftarrow{k} \cdot f_R \cdot c_1 \quad (18)$$

De los equilibrios de adsorción - desorción de metilciclohexano



y de desorción - adsorción del hidrógeno



se obtienen los valores de las concentraciones de metilciclohexano o hidrógeno

$$c_A = K_A \cdot f_A \cdot c_1 \quad (19)$$

$$c_S = K_S \cdot f_S \cdot c_1 \quad (20)$$

Como la reacción parcial de desorción de tolueno no está en equilibrio, en la ecuación (4) hay que reemplazar f_R por el valor que nos da la ecuación (2), así

$$c_R = \frac{K_R \cdot c_1 \cdot K \cdot f_A}{f_S^3} \quad (21)$$

si reemplazamos este valor en la ecuación (18) tenemos

$$v = \overrightarrow{k} \cdot K \cdot K_R \cdot \frac{f_A}{f_S^3} \cdot c_1 - \overleftarrow{k} \cdot f_R \cdot c_1 \quad (22)$$

y como $K_R = \frac{c_R}{f_R \cdot c_1}$

se tiene

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{f_R^2 \cdot f_S^3 \cdot c_1}{K \cdot c_R \cdot f_A} = \frac{f_R \cdot c_1}{c_R} = \frac{1}{K_R}$$

si este valor lo sustituimos en (22), tenemos

$$v = \overleftarrow{k} \cdot c_1 \left(K \cdot \frac{f_A}{f_S^3} - f_R \right) \quad (23)$$

Si en la expresión del número de centros activos libres

$$c_1 = L - (c_A + c_R + c_S)$$

se reemplazan los valores de c_A , c_R y c_S , dados por (19), (21) y (5),

se tiene

$$c_1 = L - (K_A \cdot f_A \cdot c_1 + \frac{K_R \cdot c_1 \cdot K \cdot f_A}{f_S^3} + K_S \cdot f_S \cdot c_1)$$

de donde

$$c_1 = \frac{L}{1 + K_A \cdot f_A + K \cdot K_R \cdot \frac{f_A}{f_S^3} + K_S \cdot f_S} \quad (24)$$

si este valor lo reemplazamos en la ecuación (23), obtenemos la ecuación cinética correspondiente a este mecanismo

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K \cdot K_R \cdot \frac{f_A}{f_S^3} + K_S \cdot f_S)} (K \cdot \frac{f_A}{f_S^3} - f_R) \quad (25)$$

Mecanismo d. - Desorción del hidrógeno como paso determinante de la velocidad de reacción.

Suponemos en este caso que la reacción parcial correspondiente a la desorción del hidrógeno es la única alejada del equilibrio. La velocidad de la reacción directa será proporcional a la concentración de hidrógeno adsorbido por unidad de superficie

$$\overrightarrow{v} = \overrightarrow{k} \cdot c_S$$

y la velocidad de la reacción inversa será proporcional a la fugacidad del hidrógeno en la interfase gaseosa y al número de centros activos libres.

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot f_S \cdot c_1$$

así

$$v = \vec{k} \cdot c_S - \overleftarrow{k} \cdot f_S \cdot c_1 \quad (26)$$

Si en la ecuación (5) reemplazamos el valor de f_S por el dado en la ecuación (2), tendremos:

$$c_S = K_S \cdot f_S \cdot c_1 = K_S \cdot c_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} \quad (27)$$

y llevando este valor a la ecuación (26), nos dá

$$v = \overleftarrow{k} \cdot c_1 \left(\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \cdot K_S \cdot \sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} - f_S \right) \quad (28)$$

En el equilibrio, $v = 0$, y de la ecuación (26) obtenemos

$$\vec{k} \cdot c_S = \overleftarrow{k} \cdot f_S \cdot c_1$$

y como $K_S = \frac{c_S}{f_S \cdot c_1}$

tendremos

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{f_S \cdot c_1}{c_S} = \frac{1}{K_S}$$

valor que reemplazado en (28), nos da

$$v = \overleftarrow{k} \cdot c_1 \left(\sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} - f_S \right) \quad (29)$$

Si reemplazamos en la expresión de c_1 , dada en la ecuación (8), los valores de c_A , c_R y c_S , dados por (19), (4) y (27), obtenemos

$$c_1 = \frac{L}{1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S \cdot \sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}}} \quad (30)$$

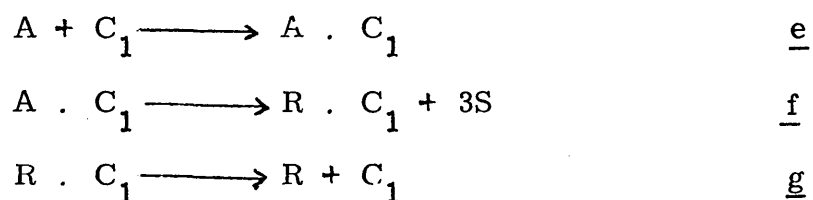
valor que al reemplazarlo en la ecuación (29), nos dá

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{\left(1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R + K_S \cdot \sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} \right) \left(\sqrt[3]{\frac{K \cdot f_A}{f_R}} - f_S \right)} \quad (31)$$

que es la ecuación de velocidad correspondiente a este mecanismo.

ESQUEMA B. - El Hidrógeno no se adsorbe.

Se puede representar este mecanismo por las siguientes ecuaciones:



Mecanismo e. - La adsorción del metilciclohexano como paso controlante de la velocidad de reacción.

La ecuación de velocidad se calcula del mismo modo que la ecuación (12), correspondiente al mecanismo a, con la única diferencia que en la expresión de c_1 , no aparecerá c_S , ya que el hidrógeno no se adsorbe, obteniéndose para la ecuación de velocidad, la expresión:

$$v = \frac{\overrightarrow{k} \cdot L}{\left(1 + \frac{K_A}{K} f_R \cdot f_S^3 + K_R \cdot f_R\right)} \left(f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3\right) \quad (32)$$

Mecanismo f. - La reacción de superficie como paso controlante de velocidad de reacción.

La velocidad de reacción directa es proporcional a la concentración de metilciclohexano adsorbido por unidad de superficie

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot c_A$$

mientras la velocidad de reacción inversa es proporcional a la concentración de tolueno adsorbida y a la fugacidad del hidrógeno en la interfase gaseosa.

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot c_R \cdot f_S^3$$

así

$$v = \vec{k} \cdot c_A - \overleftarrow{k} \cdot c_R \cdot f_S^3 \quad (33)$$

De las ecuaciones (6) y (4) se reemplazan los valores c_A y c_R , obteniéndose

$$v = \vec{k} \cdot K_A \cdot f_A \cdot c_1 - \overleftarrow{k} \cdot K_R \cdot f_R \cdot c_1 \cdot f_S^3$$

o bien

$$v = \vec{k} \cdot c_1 (K_A \cdot f_A - \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} \cdot K_R \cdot f_R \cdot f_S^3) \quad (34)$$

considerando que en el equilibrio $v = 0$, y que

$$K = \frac{f_R \cdot f_S^3}{f_A}$$

se obtiene

$$\frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = \frac{c_A}{c_R \cdot f_S^3} = \frac{K_A \cdot f_A \cdot c_1}{K_R \cdot f_R \cdot c_1 \cdot f_S^3} = \frac{K_A}{K_R \cdot K}$$

que reemplazándolo en (34), nos da:

$$v = \vec{k} \cdot c_1 (K_A \cdot f_A - \frac{K_A}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3) \quad (35)$$

El número de centros activos libres, c_1 , como $c_S = 0$, será

$$c_1 = \frac{L}{1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R}$$

valor que al sustituirlo en la ecuación (35) nos dá

$$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L}{1 + K_A \cdot f_A + K_R \cdot f_R} (f_A - \frac{1}{K} \cdot f_R \cdot f_S^3) \quad (36)$$

que es la ecuación de velocidad correspondiente a este mecanismo.

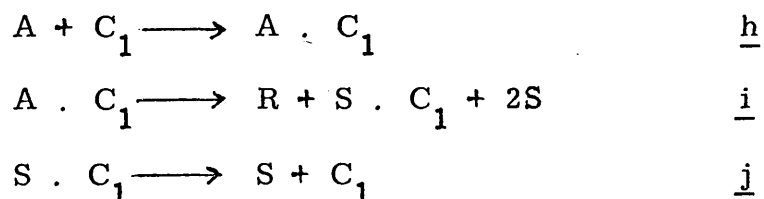
Mecanismo g. - La desorción de tolueno como paso determinante de la velocidad de reacción.

La ecuación correspondiente a este mecanismo se deduce de la misma forma que la ecuación de velocidad del mecanismo c, con la única diferencia que en el denominador no aparecerá el término correspondiente a la adsorción de hidrógeno. Así, la ecuación de velocidad será:

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{(1 + K_A \cdot f_A + K \cdot K_R \cdot \frac{f_A}{f_S^3})} \left(K \cdot \frac{f_A}{f_S^3} - f_R \right) \quad (37)$$

ESQUEMA C. - El Tolueno no se adsorbe.

Se puede representar el mecanismo correspondiente a este esquema de reacción, por las ecuaciones siguientes:



Mecanismo h. - La adsorción del metilciclohexano como paso determinante de la velocidad de reacción.

Del mismo modo como se dedujo la ecuación de velocidad correspondiente al mecanismo e, puede obtenerse para este mecanismo, la ecuación:

$$v = \frac{\overrightarrow{k} \cdot L}{1 + \frac{K_A}{K} f_R f_S^3 + K_S f_S} \left(f_A - \frac{f_R f_S^3}{K} \right) \quad (38)$$

Mecanismo i. - Reacción de superficie como paso determinante de la velocidad de reacción.

Del mismo modo que se determinó la ecuación de velocidad (36) para el mecanismo f, se puede obtener para este mecanismo la ecuación siguiente:

$$v = \frac{\overrightarrow{k} \cdot K_A \cdot L}{1 + K_A \cdot f_A + K_S \cdot f_S} \left(f_A - \frac{1}{K} f_R \cdot f_S^3 \right) \quad (39)$$

Mecanismo j. - Desorción del hidrógeno como paso controlante de la velocidad de reacción.

Para este mecanismo, se puede deducir la siguiente ecuación de velocidad.

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot f_A + K_S} \left(\sqrt[3]{\frac{K f_A}{f_R}} - f_S \right) \quad (40)$$

Transformaciones de las ecuaciones cinéticas.

Las ecuaciones cinéticas deducidas las transformaremos en formas lineales en las fugacidades, para poder aplicarlas a los resultados experimentales. Por otra parte, las condiciones de experimentación nos permiten reemplazar las fugacidades por las presiones parciales, sin introducir error.

Mecanismo a.

Si en la ecuación (12) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\overrightarrow{k} \cdot L}{1 + \frac{K_A}{K} p_R \cdot p_S^3 + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S} \left(p_A - \frac{1}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3 \right) \quad (41)$$

Como el valor de la constante de equilibrio es muy grande, podemos en una primera aproximación eliminar los términos que la contengan en el denominador

$$v = \frac{\overrightarrow{k} \cdot L \cdot p_A}{1 + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S} \quad (42)$$

$$v(1 + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S) = \overrightarrow{k} \cdot L \cdot p_A$$

de donde

$$\frac{p_A}{v} = \frac{1}{\overrightarrow{k} \cdot L} (1 + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S)$$

$$\text{ó } \frac{p_A}{v} = \frac{1}{\overrightarrow{k} \cdot L} + \frac{K_R}{\overrightarrow{k} \cdot L} \cdot p_R + \frac{K_S}{\overrightarrow{k} \cdot L} \cdot p_S \quad (43)$$

Si llamamos $R = \left(\frac{p_A}{v} \right)$; d = término independiente de presiones;

b = coeficiente de p_R ; c = coeficiente de p_S

la ecuación (43) podemos escribirla:

$$R = d + b \cdot p_R + c \cdot p_S \quad (44)$$

forma en que será usada esta ecuación.

Mecanismo b.

Si en la ecuación (17) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L}{2 (1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S)^2} (p_A - \frac{1}{K} \cdot p_R \cdot p_S) \quad (45)$$

si eliminamos el término que contiene K en el denominador:

$$v = \frac{s \cdot \vec{k} \cdot K_A \cdot L \cdot p_A}{2 (1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S)^2} \quad (46)$$

la que puede escribirse:

$$\frac{p_A}{v} = \frac{2}{s \cdot K \cdot K_A \cdot L} (1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S)^2$$

o bien

$$\sqrt{\frac{p_A}{v}} = \sqrt{\frac{2}{s \cdot K \cdot K_A \cdot L}} (1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \cdot p_S)$$

que también se puede escribir:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{p_A}{v}} &= \sqrt{\frac{2}{s \cdot K \cdot K_A \cdot L}} + \sqrt{\frac{2}{s \cdot K \cdot K_A \cdot L}} K_A \cdot p_A + \\ &+ \sqrt{\frac{2}{s \cdot K \cdot K_A \cdot L}} K_R \cdot p_R + \sqrt{\frac{2}{s \cdot K \cdot K_A \cdot L}} K_S \cdot p_S \end{aligned} \quad (47)$$

Sean $R = \sqrt{\frac{p_A}{v}}$; d = término independiente de las presiones;

a = coeficiente de p_A ; b = coeficiente de p_R ;

c = coeficiente de p_S

así, la ecuación (47) podemos escribirla:

$$R = d + a \cdot p_A + b \cdot p_R + c \cdot p_S \quad (48)$$

forma en que se usará posteriormente.

Mecanismo c.

Si en la ecuación (25) reemplazamos las fugacidades por presiones parciales, tenemos:

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{p_S} + K_S \cdot p_S} \left(K \cdot \frac{p_A}{p_S} - p_R \right) \quad (49)$$

Como el valor de K es muy grande, podemos escribir

$$v = \frac{K \cdot \frac{p_A}{p_S} \cdot \overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{p_S} + K_S \cdot p_S}$$

esta expresión puede ponerse en la forma

$$v \left(1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{p_S} + K_S \cdot p_S \right) = K \cdot \frac{p_A}{p_S} \cdot \overleftarrow{k} \cdot L$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{p_A}{v \cdot p_S} = \frac{1}{K \cdot K \cdot L} (1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{p_S} + K_S \cdot p_S)$$

esto es

$$\frac{p_A}{p_S} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{K \cdot K \cdot L} + \frac{K_A}{K \cdot K \cdot L} p_A + \frac{K_R}{K \cdot L} \cdot \frac{p_A}{p_S} + \frac{K_S}{K \cdot K \cdot L} p_S \quad (51)$$

Sea $R = \frac{p_A}{p_S} \cdot \frac{1}{v}$; d = término independiente de las presiones;

a = coeficiente de p_A ; b = coeficiente de $\frac{p_A}{p_S}$

c = coeficiente de p_S ;

así, la ecuación (51) se convierte en

$$R = d + a p_A + b \cdot \frac{p_A}{p_S} + c \cdot p_S \quad (52)$$

que será la forma en que será usada posteriormente.

Mecanismo d.

Si en la ecuación (31) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos:

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}}} \left(\sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}} - p_S \right) \quad (53)$$

Esta ecuación, dado el valor de K, puede escribirse:

$$v = \frac{\sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}} \cdot \overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R + K_S \sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}}}$$

que es lo mismo que

$$\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{\sqrt[3]{k \cdot K \cdot L}} + \frac{K_A}{3 \cdot K \cdot k \cdot L} \cdot p_A + \frac{K_R}{3 \cdot K \cdot k \cdot L} \cdot p_R + \frac{K_S}{\overleftarrow{k} \cdot L} \sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \quad (55)$$

Sean $R = \sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \cdot \frac{1}{v}$; $d =$ coeficiente independiente de las presiones;

$a =$ coeficiente de p_A ; $b =$ coeficiente de p_R ; $c =$ coeficiente de

$$\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}};$$

Así, la ecuación (55) puede escribirse

$$R = d + a \cdot p_A + b \cdot p_R + c \cdot \sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \quad (56)$$

Mecanismo e.

Si en la ecuación (32) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{\left(1 + \frac{K_A}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3 + K_R \cdot p_R\right)} \left(p_A - \frac{1}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3\right) \quad (57)$$

que dado el valor de K , puede reducirse a

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L \cdot p_A}{1 + K_R \cdot p_R}$$

$$v (1 + K_R \cdot p_R) = \vec{k} \cdot L \cdot p_A$$

$$\frac{p_A}{v} = \frac{1}{\vec{k} \cdot L} + \frac{K_R}{\vec{k} \cdot L} \cdot p_R \quad (58)$$

Sean $R = \frac{p_A}{v}$; d = término independiente de presiones;

d = coeficiente de p_R ; así, la ecuación (58) puede escribirse

$$R = d + b \cdot p_R \quad (59)$$

forma en que se usará posteriormente.

Mecanismo f.

Si en la ecuación (36) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R} (p_A - \frac{1}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3) \quad (60)$$

que puede reducirse, dado el valor de K , a la forma

$$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R}$$

$$\frac{p_A}{v} = \frac{1}{\vec{k} \cdot K_A \cdot L} + \frac{1}{\vec{k} \cdot L} p_A + \frac{K_R}{\vec{k} \cdot K_A \cdot L} \cdot p_R \quad (61)$$

Sean $R = \frac{p_A}{v}$; d = término independiente de presiones;

a = coeficiente de p_A ; b = coeficiente de p_R ; así, la ecuación

(61) puede escribirse

$$R = d + a p_A + b \cdot p_R \quad (62)$$

forma que se usará en lo sucesivo.

Mecanismo g.

Si en la ecuación (37) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{p_S^3}} \left(K \cdot \frac{p_A}{p_S^3} - p_R \right) \quad (63)$$

que puede reducirse a

$$v = \frac{K \cdot \frac{p_A}{3} \cdot \overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S}}$$

que es lo mismo que

$$v \left(1 + K_A \cdot p_A + K \cdot K_R \cdot \frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S} \right) = K \cdot \frac{p_A}{3} \cdot \overleftarrow{k} \cdot L$$

ésta, puede escribirse en la forma

$$\frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{K \cdot \overleftarrow{k} \cdot L} + \frac{K_A}{\overleftarrow{k} \cdot K \cdot L} p_A + \frac{K_R}{\overleftarrow{k} \cdot L} \cdot \frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S} \quad (64)$$

Sean $R = \frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S} \cdot \frac{1}{v}$; d = coeficiente independiente de presiones;

a = coeficiente de p_A ; b = coeficiente de $\frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S}$

así, la ecuación (64) puede ponerse como

$$R = d + a \cdot p_A + b \cdot \frac{p_A}{3} \cdot \frac{1}{p_S} \quad (65)$$

forma en que se usará posteriormente.

Mecanismo h.

Si en la ecuación (38) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{1 + \frac{K_A}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3 + K_S \cdot p_S} \left(p_A - \frac{p_R \cdot p_S^3}{K} \right) \quad (66)$$

que dado el valor de K, puede reducirse a

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L \cdot p_A}{1 + K_S \cdot p_S}$$

o lo que es lo mismo

$$v (1 + K_S \cdot p_S) = \vec{k} \cdot L \cdot p_A$$

$$\frac{p_A}{v} = \frac{1}{\vec{k} \cdot L} + \frac{1}{\vec{k} \cdot L} \cdot p_S \quad (67)$$

Sean $R = \frac{p_A}{v}$; d = coeficiente independiente de presiones; c = coeficiente de p_S ;

forma en que se usará posteriormente.

Mecanismo h.

Si en la ecuación (38) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L}{1 + \frac{K_A}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3 + K_S \cdot p_S} \left(p_A - \frac{p_R \cdot p_S^3}{K} \right) \quad (66)$$

que dado el valor de K, puede reducirse a

$$v = \frac{\vec{k} \cdot L \cdot p_A}{1 + K_S \cdot p_S}$$

o lo que es lo mismo

$$v (1 + K_S \cdot p_S) = \vec{k} \cdot L \cdot p_A$$

$$\frac{p_A}{v} = \frac{1}{\vec{k} \cdot L} + \frac{1}{\vec{k} \cdot L} \cdot p_S \quad (67)$$

Sean $R = \frac{p_A}{v}$; d = coeficiente independiente de presiones; c = coeficiente de p_S ;

así, la ecuación (67) puede escribirse

$$R = d + c \cdot p_S \quad (68)$$

forma en que se usará en los sucesivos.

Mecanismo i.

Si en la ecuación (39) reemplazamos las fugacidades por presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K_S \cdot p_S} (p_A - \frac{1}{K} \cdot p_R \cdot p_S^3) \quad (69)$$

que puede reducirse a

$$v = \frac{\vec{k} \cdot K_A \cdot L \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_S \cdot p_S}$$

o lo que es lo mismo

$$v (1 + K_A \cdot p_A + K_S \cdot p_S) = \vec{k} \cdot K_A \cdot L \cdot p_A$$

de donde

$$\frac{p_A}{v} = \frac{1}{\vec{k} \cdot K_A \cdot L} + \frac{1}{\vec{k} \cdot L} \cdot p_A + \frac{K_S}{\vec{k} \cdot K_A \cdot L} \cdot p_S \quad (70)$$

Sean $R = \frac{p_A}{v}$; d = coeficiente independiente de las presiones;

a = coeficiente de p_A ; c = coeficiente de p_S ; así, la ecuación (70) puede escribirse

$$R = d + a \cdot p_A + c \cdot p_S$$

forma en que se usará en los sucesivos.

Mecanismo j.

Si en la ecuación (40) reemplazamos las fugacidades por las presiones parciales, tenemos

$$v = \frac{\overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K_S \sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}}} \left(\sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}} - p_S \right) \quad (72)$$

que puede reducirse a

$$v = \frac{\sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}} \cdot \overleftarrow{k} \cdot L}{1 + K_A \cdot p_A + K_S \sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}}}$$

o a la forma

$$v (1 + K_A \cdot p_A + K_S \cdot \sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}}) = \sqrt[3]{\frac{K \cdot p_A}{p_R}} \cdot \bar{k} \cdot L$$

que es lo mismo que

$$\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{\sqrt[3]{K \cdot \bar{k} \cdot L}} + \frac{K_A}{\sqrt[3]{K \cdot \bar{k} \cdot L}} \cdot p_A + \frac{K_S}{\bar{k} \cdot L} \cdot$$

$$\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \tag{73}$$

Sean $R = \sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \cdot \frac{1}{v}$; $d =$ coeficiente independiente de las presiones; $a =$ coeficiente de p_A ; $c =$ coeficiente de $\sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}}$; así, la ecuación (73) puede escribirse

$$R = d + a \cdot p_A; c \cdot \sqrt[3]{\frac{p_A}{p_R}} \tag{74}$$

forma en que se usará en los sucesivos.